

الكيمياء العضوية

(الجزء العملي)



السنة: الثانية

القسم: العلوم الأساسيَّة

الاختصاص: هندسة ميكانيك الصناعات النسيجيَّة وتقاناتها

منشورات جامعة دمشق
كلية الهندسة الميكانيكيَّة والكهربائيَّة

الكيمياء العضويَّة

((الجزء العملي))

الدكتور مروان دنكريا
أستاذ مساعد
في قسم العلوم الأساسيَّة

المهندس
سعادة أسعد سعد
مدير أعمال
في قسم العلوم الأساسيَّة

نصرت بيرقدار
عضو الهيئة التعليميَّة
في قسم العلوم الأساسيَّة

جامعة دمشق
1431-1430هـ
2010-2009م


وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

الفهرس

الموضوع	الصفحة
المقدَّمة	**13**
الفصل الأول: قواعد العمل والسلامة في مخبر الكيمياء العضويَّة....	**15**
1-1- مُقدَّمة عامَّة	**17**
1-2- القواعد الواجب اتباعها في مخبر الكيمياء العضويَّة	**17**
1-3- محاذير العمل مع المواد القابلة للاشتعال	**21**
1-4- محاذير العمل مع المواد القابلة للانفجار.............	**22**
1-5- الإسعافات الواجب تقديمها عند التعرُّض للحوادث المخبريَّة.	**24**
1-6- إطفاء الحرائق الصغيرة والألبسة المحترقة..................	**26**
الفصل الثاني: بعض المعلومات العامَّة في الكيمياء العضويَّة	**29**
2-1- مُقدَّمة عامَّة..	**31**
2-2- مصادر المركَّبات العضويَّة	**32**
2-3- طرائق فصل وتنقية المركَّبات العضويَّة	**33**
2-3-1- فصل المواد الصلبة	**33**

2-3-2- فصل مُكوِّنات مزيج سائل............................	34
2-4- تحديد الثوابت الفيزيائيَّة للمواد العضويَّة	35
2-4-1- تحديد درجة الانصهار	36
2-4-2- تحديد درجة الغليان	36
2-4-3- تحديد كثافة السائل....................................	36
2-4-4- تحديد قرينة الانكسار	36
2-5- أسس ومبادئ التحليل العضوي (الكيفي والكمي)	37
2-5-1- التحليل الكيفي للمركَّبات العضويَّة	37
2-5-2- التحليل الكمِّي للمركَّبات العضويَّة	37
2-6- الروابط الكيميائيَّة	38
2-6-1- الرابطة الشارديَّة	39
2-6-2- الرابطة المشتركة...	39
2-6-3- الرابطة التساندية...	40
2-6-4- الرابطة الهيدروجينيَّة	41
الفصل الثالث: الكشف عن العناصر في المادَّة العضويَّة	43
3-1- مُقدَّمة نظريَّة	45
3-2- الكشف عن الكربون والهيدروجين	45
تجربة (3-1): الكشف عن الكربون والهيدروجين	46
3-3- الكشف عن الآزوت والكبريت	49

تجربة (3-2): الكشف عن الآزوت النشادري	50
تجربة (3-3): الكشف عن الآزوت النشادري وغير النشادري	51
تجربة (3-4): الكشف عن الكبريت..............................	54
3-4- الكشف عن الهالوجينات	55
تجربة (3-5): الكشف عن الهالوجينات بوساطة الهيدروجين الوليد..	56
تجربة (3-6): الكشف عن الهالوجينات بطريقة الرشاحة الصوديوميَّة...	58
تجربة (3-7): الكشف عن الآزوت والكبريت والهالوجينات بصهر المادَّة العضويَّة مع مزيج من كربونات الصوديوم والزنك	61
تجربة (3-8): الكشف عن الفوسفور	62
تجربة (3-9): الكشف عن الزرنيخ	63
الفصل الرابع: الكشف عن الوظيفة الألدهيديَّة	65
4-1- مُقدَّمة عامَّة	67
4-2- اختبارات الكشف عن الوظيفة الألدهيديَّة	68
تجربة (4-1): إرجاع كاشف تولانز	68
تجربة (4-2): إرجاع كاشف فهلنغ	69
تجربة (4-3): تلوين كاشف شيف	71
تجربة (4-4):تأثير المؤكسِدات العاديَّة	72
تجربة (4-5): تفاعل β-النفتول مع الفورم ألدهيد والأسيت ألدهيد	72
تجربة (4-6): التفاعل مع 2،4- ثنائي نتروفينيل هيدرازين	74

تجربة (4-7): أكسدة البنزألدهيد بأوكسجين الهواء	75
الفصل الخامس: الكشف عن الوظيفة الغوليَّة	77
5-1- مُقدَّمة عامَّة	79
5-2- اختبارات الكشف عن الأغوال	80
تجربة (5-1): التفاعل مع الصوديوم المعدني وتشكُّل الغولات	80
تجربة (5-2): تفاعل الكزانتوجين	81
تجربة (5-3): التفاعل مع حمض كلور الماء بوجود كاشف لوكاس	82
تجربة (5-4): الكشف عن الوظيفة الغوليَّة الأوليَّة	84
تجربة (5-5): تشكُّل الإستر بتفاعل الغول الأولي مع حمض الخلِّ ..	85
5-3- الكشف عن الأغوال مُتعدِّدة الوظيفة	86
تجربة (5-6): تفاعل الأغوال مُتعدِّدة الوظيفة مع هيدروكسيد النحاس	87
تجربة (5-7): تفاعل الأغوال مُتعدِّدة الوظيفة مع حمض البور	88
تجربة (5-8): اختبار الأكرولين	89
تجربة (5-9): أكسدة الغليسيرين بماء البروم	90
تجربة (5-10): الأكسدة بحمض فوق اليود	91
الفصل السادس: الكشف عن الفينولات والنفتولات..............	93

6-1- مُقدَّمة عامَّة	**95**
6-2- تفاعلات الكشف عن الفينولات والنفتولات، وخواصُّها	**96**
تجربة (6-1): التفاعل مع كلوريد الحديد وتشكُّل المعقَّدات.........	**96**
تجربة (6-2): انحلال الفينولات والنفتولات، وخواصُّها الحمضيَّة ..	**98**
تجربة (6-3): تفاعل ليبرمان النتروزي	**99**
تجربة (6-4): إثبات الصفة الحمضيَّة للفينولات والنفتولات	**100**
تجربة (6-5): التفاعلات اللونيَّة مع الصود الكاوي	**101**
تجربة (6-6): تفاعلات الفينولات والنفتولات مع نترات الفضَّة ...	**102**
تجربة (6-7): قابليَّة الأكسدة للفينول والنفتول	**103**
تجربة (6-8): تخريب فينوليات الصوديوم بالحموض المعدنيَّة	**104**
الفصل السابع: الكشف عن الحموض الكربوكسيليَّة ومُشتقَّاتها	**107**
7-1: مُقدَّمة عامَّة	**109**
7-2: اختبارات الكشف عن بعض الحموض الكربوكسيليَّة	**110**
تجربة (7-1): الكشف عن حمض النمل	**110**
تجربة (7-2): الكشف عن حمض الخلِّ	**111**

....	
تجربة (7-3): الكشف عن حمض الحمَّاض	112
تجربة (7-4): الكشف عن حمض البنزوئيك	114
تجربة (7-5): الكشف عن حمض الصفصاف	115
7-3: الإسترات	117
7-3-1- مُقدَّمة	117
7-3-2- اختبارات الكشف عن الإسترات	117
تجربة (7-6): اختبار حمض الهيدروكساميك	117
تجربة (7-7): الحلمهة الحمضيَّة	118
تجربة (7-8): الحلمهة الأساسيَّة	119
7-4: هاليدات الحموض العضويَّة	119
تجربة (7-9): تفاعل كلوريدات الأسيل مع الماء	120
الفصل الثامن: الكشف عن الشحوم، وتحديد بعض القرائن الكيميائية لها	121

....	
8-1- مُقدَّمة عامَّة	**123**
8-2- اختبارات الكشف عن الشحوم	**126**
تجربة (8-1): اختبار بقع الدهون....................................	**126**
تجربة (8-2): الكشف عن عدم الإشباع في الدسم.............	**126**
تجربة (8-3): اختبار انحلاليَّة الدهون..............................	**127**
تجربة (8-4): تجربة الاستحلاب.....................................	**128**
تجربة (8-5): اختبار الحموضة.....................................	**129**
تجربة (8-6): اختبار التصبُّن.......................................	**129**
تجربة (8-7): اختبار الكشف عن الغشِّ في الزيت.............	**131**
تجربة (8-8): الكشف عن الحموض الدسمة غير المشبَعة	**132**
8-3- تحديد بعض القرائن الكيميائيَّة للشحوم	**133**
تجربة (8-9): تحديد قرينة الحموضة	**134**
تجربة (8-10): تحديد قرينة اليود أو الرقم اليودي	**137**

....	
تجربة (8-11): تحديد قرينة التصبُّن والأسترة	140
تجربة (8-12): تحديد قرينة الأكسدة	143
الفصل التاسع: طرائق التحليل الكروماتوغرافي والاستخلاص	147
9-1- مُقدَّمة عامَّة	149
9-2- الفصل والتحليل الكروماتوغرافي	150
9-3- تصنيف طرائق الفصل الكروماتوغرافي	151
9-3-1- التصنيف المعتمِد على الظواهر المستخدَمة في عمليَّة الفصل..	152
9-3-2- التصنيف المعتمِد على طبيعة الأطوار المستخدَمة	154
9-3-3- التصنيف المعتمِد نوعيَّة وحدة الفصل	157
9-4- بعض التجارب العمليَّة باستخدام الكروماتوغرافيا	164
تجربة (9–1): التعرُّف إلى بعض أنواع الزيوت من خلال فصل مُركَّباتها بطريقة كروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة...	164
تجربة (9–2): استخدام الكروماتوغرافيا الورقيَّة في مجال الشحوم	165
تجربة (9–3): استخدام الكروماتوغرافيا الورقيَّة في تحليل الأحبار	166
9-5- الاستخلاص	168
9-5-1- مُقدَّمة عامَّة	168

9-5-2- بعض التجارب العمليَّة المعتمدة على الاستخلاص	**169**
تجربة (9–4): فصل المواد المعتدلة عن المواد الأساسيَّة	**170**
تجربة (9–5): فصل المواد الحمضيَّة عن المواد المعتدلة	**173**
تجربة (9–6): استخلاص الكافئين من أوراق الشاي	**173**
الفصل العاشر: تحديد بعض الثوابت الفيزيائيَّة للمركَّبات العضويَّة ..	**177**
10-1- مُقدَّمة	**179**
10-2- إجراء بعض التجارب العمليَّة لتحديد الثوابت الفيزيائيَّة ...	**179**
تجربة (10–1): تحديد درجة الانصهار بطريقة الأنبوب الشعري ...	**179**
تجربة (10–2): تحديد درجة الغليان	**185**
تجربة (10–3): تحديد درجة التجمُّد	**186**
تجربة (10–4): تحديد الكثافة بوساطة البيكنومتر	**187**
تجربة (10–5): تحديد قرينة الانكسار	**188**

الفصل الحادي عشر: المحِلات العضويَّة وتنقيتها	191
11-1- مُقدَّمة عامَّة	193
11-2- الإيتر (إيتر ثنائي الإيتيل) $C_2H_5-O-C_2H_5$	193
11-3- الغول الإيتيلي C_2H_5-OH	195
11-4- الغول الميتيلي CH_3OH	197
11-5- الكلوروفورم $CHCl_3$	197
11-6- رباعي كلور الكربون CCl_4	198
11-7- البنزن C_6H_6	198
تحضير بعض الكواشف	199
بعض الأدوات والأجهزة المخبريَّة المستخدَمة	203
المصطلحات العلميَّة..	207
المراجع العلميَّة	239

المقدَّمة

نُقدِّم لطلابنا الأعزَّاء في السنة الثانية– قسم هندسة ميكانيك الصناعات النسيجيَّة وتقاناتها بجامعة دمشق؛ الطبعة الأولى من كتاب الكيمياء العضويَّة (الجزء العملي)، حيث عمدنا عند تأليفه إلى عرض مُقدَّمات نظريَّة حول مختلف المواضيع المطروحة والتجارب العمليَّة المتعلِّقة بهذا المقرَّر.

يتألَّف الكتاب من أحدَ عشرَ فصلاً رئيسيَّاً؛ تُغطي مفردات المنهاج الذي يُدرَّس في فصل واحد من العام الدراسي بمعدَّل ساعتين في الأسبوع ؛ إضافةً إلى الفهرس والمقدَّمة، وبعض الملاحظات والتوجيهات العامَّة حول العمل في مخبر الكيمياء العضويَّة، والمصطلحات العلميَّة والمراجع ؛ العربيَّة منها والأجنبيَّة.

يتناول الفصل الأول بعض قواعد العمل الواجب اتباعها، وقواعد الأمن والسلامة إزاء مختلف الأخطار التي يمكن التعرُّض لها في أثناء إجراء

التجارب العمليَّة في مخبر الكيمياء العضويَّة بهدف تجنُّبها ومواجهتها في حال حدوثها.

أما الفصل الثاني فيتناول بعض المفاهيم الأساسيَّة في الكيمياء العضويَّة، وطرائق التحليل الكيفي والكمِّي وأهميَّتها العمليَّة في مختلف الميادين التطبيقيَّة.

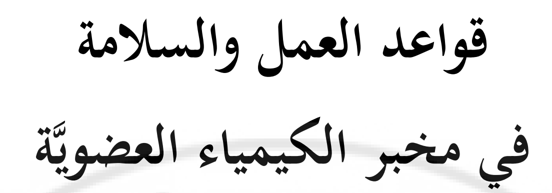
أما في الفصل الثالث فقد عرضنا طرائق الكشف عن العناصر في المادَّة العضويَّة، مع إجراء الكشف عن بعض العناصر، مثل الكربون، الهيدروجين، والآزوت النشادري وغير النشادري، والكشف عن الكبريت والهالوجينات والفوسفور والزرنيخ. أما الفصل الرابع فيتطرَّق إلى أسس ومبادىء الكشف عن الوظيفة الألدهيديَّة، مع عرض لبعض التجارب العمليَّة الخاصَّة بذلك، بينما تناول الفصل الخامس الكشف عن الوظيفة الغوليَّة، مع إجراء بعض التجارب الخاصَّة بالكشف عن الأغوال الأوليَّة، والأغوال مُتعدِّدة الوظيفة الغوليَّة وتفاعلاتها مع بعض الكواشف. أما في الفصل السادس فقد تطرَّقنا إلى الفينولات والنفتولات وطرائق الكشف عن هذه المركَّبات، مع عرض لبعض التجارب العمليَّة بهذا الخصوص. في الفصل السابع جرى التطرُّق إلى الحموض الكربوكسيليَّة ومُشتقَّاتها، مع عرض لبعض الاختبارات الخاصَّة بالكشف عن بعض هذه الحموض وبعض مُشتقَّاتها. أما في الفصل الثامن فقد جرى البحث في الكشف عن الشحوم، وتحديد بعض القرائن الكيميائيَّة لها، مثل قرينة الحموضة، قرينة اليود، قرينة التصبُّن وغيرها، إضافةً إلى بعض اختبارات الكشف عن الغشِّ في الزيت. أما الفصل التاسع فيتناول طرائق

التحليل الكروماتوغرافي والاستخلاص، مع التطبيقات العمليَّة لها. أما الفصل العاشر فيتطرَّق إلى كيفيَّة تحديد الثوابت الفيزيائيَّة للمركَّبات العضويَّة، وإجراء بعض التجارب لتحديد بعض هذه الثوابت، مثل درجة الانصهار، درجة الغليان، قرينة الانكسار وغيرها. أما الفصل الحادي عشر فقد تناول بعض المحِلات العضويَّة وطرائق تنقيتها. كذلك عرضنا في آخر الكتاب كيفيَّة تحضير بعض الكواشف المستخدَمة في الكيمياء العضويَّة، وبعض الأدوات والأجهزة المخبريَّة المستخدَمة، إضافةً إلى المصطلحات العلميَّة.

نرجو من الله أن نكون قد وفِّقنا في عمليَّة إنجاز هذا الكتاب.

والله ولي التوفيق المؤلِّفون

الفصل الأول



قواعد العمل والسلامة
في مخبر الكيمياء العضويَّة

قواعد العمل والسلامة في مخبر الكيمياء العضويَّة

1-1- مُقدَّمة عامَّة

إنَّ الجزء العملي المخبري من مُقرَّر الكيمياء العضويَّة هو جزءٌ لا يتجزَّأ من المقرَّر؛ وهو مُتمِّمٌ ومُساعدٌ للجزء النظري، حيث إنَّ المركَّبات والتفاعلات التي تتناولها المحاضرات النظريَّة ليست مفاهيم مُجرَّدة. إضافةً إلى ذلك فإنَّ العديد من التصوُّرات النظريَّة التي تجري مناقشتها في هذه المحاضرات يمكن إخضاعها للعمل المخبري، إذ إننا سنجد أنَّ جمع المعطيات وتفسيرها سيدعمان ويُضفيان الحقيقة على المعلومات النظريَّة. على أنَّ مخبر الكيمياء

العضويَّة يُعَدُّ أحدَ أخطر مخابر الكيمياء، الأمر الذي يستدعي التقيُّد التام والدقيق بجملة من القواعد كي نتجنَّب حصول مختلف الحوادث أثناء قيامنا بإجراء التجارب، ومواجهتها في حال حدوثها.

1-2- القواعد الواجب اتباعها في مخبر الكيمياء العضويَّة

يجب التقيُّد بتطبيق قواعد الأمن المخبري بصورة صحيحة ودقيقة لنتمكَّن من تحقيق النجاح أثناء العمل في مخبر الكيمياء بصورة عامة، وفي مخبر الكيمياء العضويَّة بصورة خاصة. نعرض فيما يلي أهمَّ القواعد العامَّة الواجب اتباعها: 1- يجب على كلِّ طالب حضور الجلسة المقرَّرة في الموعد المحدَّد دون أيِّ تأخُّر، والعمل في المكان المخصَّص له فقط، كما يجب عدم السماح له بالانتقال إلى أيِّ مكان آخر دون موافقة الأستاذ المشرف على الجلسة.

2- يجب المحافظة على مكان العمل نظيفاً ومُرتَّباً بصورة دائمة؛ وذلك بترتيب الأدوات الكيميائيَّة والمواد المختلفة، وتنظيف مكان العمل بعد الانتهاء من الجلسة بصورة جيِّدة.

3- يجب على كلِّ طالب أن يرتدي في أثناء العمل الرداء الخاص بالمخبر، ولا بدَّ من توافر قطعة من الصابون ومِنشفة وقطعة إسفنج، أو ما شابه ذلك لتنظيف طاولة العمل.

4- يجب أن يُنفَّذ العمل المطلوب في المخبر بصورة هادئة ومنظَّمة، وأن يبتعد الطالب عن العجلة والفوضى وعدم الترتيب، حيث يؤدِّي ذلك إلى نتائج خاطئة في العمل وأحياناً إلى بعض الحوادث المؤسفة ذات الآثار الضارَّة.

5- لكلِّ فئة من الطلاب جلسة عمليَّة ووقت مُحدَّد، لذلك يُمنَع دخول

المخبر لغير طلاب الجلسة العمليَّة المخصَّصة أساساً لفئة غير فئتهم الأصليَّة، كما تُمنَع الزيارات الخاصَّة في مخبر الكيمياء نهائياً، كذلك يُمنَع طلاب الجلسة من التحدُّث مع بعضهم بأحاديث جانبيَّة.

6- يُحظَّر على الطالب العمل لوحده في المخبر دون وجود الأستاذ المشرف على الجلسة أو المخبري، كما لا يُسمَح له بالعمل في خارج أوقات الجلسة المخصَّصة دون موافقة المشرف على المخبر.

7- على الطالب ألاَّ يبدأ القيام بإجراء أيَّة تجربة إذا لم يكن مُستوعباً الغاية الأساسيَّة من التجربة، وسبب القيام بكلِّ خطوة فيها؛ وهذا يتطلَّب دراسة وتحضير التجربة قبل دخول المخبر (وليس فقط قراءتها)؛ ولهذا يجب تحديد موعد إجراء التجارب العمليَّة من قبل المشرفين على المخبر مُسبقاً، علماً أنَّ التحضير الجيِّد المسبق للتجربة المطلوبة من قبل الطالب المقرَّرة يؤدِّي حتماً إلى تحسين أدائه في المخبر، ويزيد الفائدة من إجراء التجربة من حيث المعرفة والنتائج العمليَّة المتوخَّاة.

8- يجب توزيع زجاجات الكواشف على كلِّ طاولة من طاولات المخبر على شكل مجموعات مُتكاملة، ويُستثنى من ذلك بعض المواد الخاصَّة التي تستدعي قلَّة كميَّتها ضبط استعمالها، حيث توضَع عادةً في غرفة التحضير من أجل مراقبة حُسن أخذ العيِّنات. يؤمِّن هذا التوزيع هدوءاً في أثناء العمل المخبري، ويوفِّر الكثير من وقت الطالب بتحديد حركته في المخبر، إضافةً إلى الاقتصاد في كميَّة المواد المستعملة؛ مع المحافظة على سلامة ما يتبقَّى منها.

9- يُمنَع التدخين في مخبر الكيمياء منعاً باتاً تحت طائلة إخراج الطالب من المخبر، واعتباره غائباً عن الجلسة وإعطائه علامة الصفر عن هذه الجلسة.

10- ضرورة توخّي الحذر الشديد أثناء العمل؛ خصوصاً عند استعمال الغاز والتيار الكهربائي، حيث لا يجوز إشعال الغاز والأدوات الكهربائية إلا عند الحاجة والاستعمال فقط.

11- يُمنَع رمي الأوراق وأوراق الترشيح والرواسب الصلبة في مجاري المياه.

12- يُسمَح بصبِّ الماء والمحاليل الشفَّافة اللاعضوية فقط في المجاري، ويُحظَّر رمي أيِّ سائل عضوي في مجاري المياه، وكذلك المحاليل المركَّزة للحموض والأسس والمواد ذات الرائحة الشديدة، والمواد القابلة للاشتعال، والمواد السامَّة، حيث تُجمَع هذه المواد في الحاويات الخاصَّة بها.

13- يجب إبلاغ الأستاذ المشرف على الجلسة مباشرةً عن أيِّ عطلٍ يكتشفه الطالب في تمديدات الماء أو الغاز أو في التيار الكهربائي أو في أيِّ جهاز من الأجهزة المخبريَّة، مع التأكيد على عدم الإقدام على أية محاولة إصلاح هذه الأعطال من قبل الطالب من تلقاء نفسه.

14- التأكيد على ضرورة استعمال المواد الكيميائية بكميَّات صغيرة.

15- يجب التعامل بدقَّة وحذر مع الأدوات الزجاجيَّة ومع الأجهزة، وكذلك الاستعانة بالأستاذ المشرف أو بالمخبريين عند اكتشاف أيِّ خلل في الأدوات والمعدَّات المستخدَمة في المخبر.

16- ضرورة توخّي الحذر بصورة خاصَّة عند وضع الأنابيب المشحَّمة قبل وصلها، إذ يمكن لها أن تنزلق بسهولة، مع تجنُّب وجود أيِّ التواء أو انثناء

في النرابيش؛ والتأكُّد من خلوِّ النرابيش من أيَّة شقوق أو خدوش وغير ذلك، مع المحافظة على الوصلات بعيداً عن الأطباق الحارَّة واللهب.

17- إذا أردت أن تشمَّ مادةً ما فلا تُقرِّب أنفك منها، بل قرِّب فقط جزءاً من أبخرتها إلى أنفك.

18- عند تسخين السوائل في الأنابيب والحوجلات وغيرها من الأوعية، يجب ألا تُوجَّه الأقسام المفتوحة من هذه الأدوات نحو الطالب أو زملائه، تجنُّباً لحدوث تطايرات مؤذية؛ مع التأكُّد من خلوِّ هذه الزجاجيات من أيِّ كسر.

19- عند استخدام المبرِّدات الزجاجية المائيَّة يجب أن تكون سرعة جريان الماء فيها بطيئة، كما يجب ألا تفيض الأنابيب المطاطيَّة الموصِلة للماء خارج المغسلة، مع التأكُّد من خلوِّ الأنابيب المطَّاطيَّة من الأعطاب.

20- عند استعمال الحمَّام الزيتي للتسخين يجب إجراء التجارب المخبريَّة تحت ساحبة الغازات.

21- بعد الانتهاء من العمل المخبري يجب التأكُّد من إغلاق صنبور الماء وإطفاء الغاز والتيار الكهربائي، وترتيب الأجهزة والأدوات في مكانها. أما الأدوات التي يستلمها الطالب من المخبريين العاملين في المخبر في بداية الجلسة، فيجب إعادتها لهم في نهاية الجلسة.

22- يجب حفظ المواد الناتجة عن التجربة وجميع المواد الكيميائية الفائضة في الأماكن المخصَّصة لها؛ وفي حال قيام الطالب بحفظ بعض المواد الكيميائية بناءً على تعليمات الأستاذ المشرف، فيجب عليه تدوين اسم هذه المواد والتاريخ الذي تمَّ تحضيرها فيه.

23- إنَّ الكثير من المواد العضويَّة قابل للاشتعال، خصوصاً تلك المواد القابلة للتطاير، مثل الإيتر والأسيتون والغول وغيرها. كما يتميَّز عدد من المواد العضويَّة بفعاليَّتها السامَّة على الجسم أو بقابليَّتها للانفجار، ولهذا فإنَّ معرفة خواص المركَّبات العضويَّة التي ستُستخدَم في التجارب ومعرفة طرائق الوقاية في أثناء العمل، لها أهميَّة كبيرة في توقُّع الأخطار المحتمَل وقوعها في أثناء العمل مع هذه المواد، وبالتالي تحاشي هذه الأخطار. تُجرى التجارب التي يكون فيها خطر الاحتراق أو الانفجار أو التسمُّم وارداً بحذر شديد؛ ويتطلَّب ذلك إجراء هذه التجارب تحت ساحبة الغازات؛ مع التقيُّد بالكميَّات المطلوبة بدقَّة.

24- إنَّ إجراء أية تجربة من قبل الطالب في المخبر غير مُقرَّرة من قبل الأستاذ المشرف يُعرِّض الطالب القائم بها للمساءلة؛ ومنها إخراجه من المخبر.

1-3- محاذير العمل مع المواد القابلة للاشتعال

1- يُمنع منعاً باتاً تسخين بعض المواد على النار مباشرةً أو على شبكة أو بجانب لهب مفتوح أو في أوعية مفتوحة. نذكر من هذه المواد الأغوال والإيتر الإيتيلي، الإيتر البترولي، البنزن، الليغروئين، كبريت الكربون، البنزين، الأسيتون وغيرها من المواد القابلة للاحتراق. كما يجب التأكيد في هذا المجال على ضرورة استخدام أجهزة تسخين كهربائيَّة.

2- إنَّ مثل هذه المواد تُسخَّن أو تُقطَّر على حمَّام مائي أو هوائي باستخدام موقد كهربائي مُغطَّى الحلزون. كما يجري تسخين الإيتر على حمَّام مائي

مُسخَّن مُسبقاً وبعيداً عن مكان وجود الإيتر. يُمنَع وضع الموقد مباشرةً تحت الوعاء الحاوي على الإيتر، كما يُمنَع تقريب الإيتر من اللهب مباشرةً.

3- يُمنَع حفظ أية مواد قابلة للاشتعال أو التطاير في مكان ساخن (أجهزة التدفئة أو المجفِّف الكهربائي).

4- يُمنَع رمي الإيتر أو أيَّة مادَّة قابلة للاشتعال أو التطاير في سلَّة المهملات أو مجاري المياه. للتخلُّص من مثل هذه المواد يجري جمعها في زجاجات خاصَّة تُحفَظ تحت ساحبة الغازات في زجاجات سميكة الجدران.

5- عند إعادة بَلْوَرة مادَّة ما بوساطة المواد العضويَّة القابلة للاحتراق، فإنَّ البلورة تُجرى بوساطة أجهزة خاصَّة تحتوي على مُبرِّد مرتد (عكوس).

1-4- محاذير العمل مع المواد القابلة للانفجار

1- عند استخدام الصوديوم المعدني أو البوتاسيوم المعدني أو القلويَّات الكاوية أو الحموض المركَّزة أو المواد العضويَّة القابلة للانفجار، يجب استعمال نظَّارات واقية للعين، كما يجب حماية الوجه والأيدي بارتداء الأقنعة المصنوعة من اللدائن الشفَّافة.

2- يُمنَع منعاً باتاً تجفيف الصوديوم أو البوتاسيوم المعدنيين؛ وكذلك المشتقَّات الهالوجينيَّة للفحوم الهيدروجينيَّة إذا لم تكن في الحالة المحلولة، لأنَّ ذلك قد يؤدِّي إلى حدوث انفجار.

3- يجب الانتباه بصورة خاصَّة إلى عدم وضع قطعة الصوديوم المعدني أو أميد الصوديوم في أوعية أو أمكنة مُبلَّلة بالماء، لأنَّ التفاعل العنيف بين هذه المواد وبين الماء يؤدِّي إلى حدوث انفجار عنيف، وأحياناً إلى نشوب حريق.

كذلك يُحظَّر لمس قطع الصوديوم أو البوتاسيوم المعدنيين باليد مباشرةً، بل يجب أخذ هذه المواد بوساطة مِلقط خاص.

4- يجري تنظيف قطعة الصوديوم المعدني من القشرة المؤكسَدة وتقسيمها إلى قطع بحذر شديد وعلى ورقة ترشيح قبل الاستخدام مباشرةً؛ ويكون هذا بعيداً عن بقيَّة العاملين في المخبر، وبعيداً عن الأجهزة التي تدخل في تركيبها المبرِّدات أو الممصَّات المائية، مع التأكيد على وجوب ارتداء النظَّارات الواقية في أثناء ذلك، حفاظاً على السلامة الشخصيَّة للقائم بذلك.

5- يُمنَع منعاً باتاً رمي قطع الصوديوم المعدنيَّة الزائدة أو المتأكسِدة، أو أوراق الترشيح (التي استُخدِمت في القطْع عليها) في المجاري أو في صندوق القمامة، لأنَّ ذلك قد يؤدِّي إلى الانفجار وإلى اشتعال الحرائق أحياناً. كذلك يُحظَّر ترك مثل هذه القطع –مهما كان حجمها– على طاولة العمل، بلْ يجب حفظها في طبقة من الكيروسين في أوعية خاصَّة. يمكن حلُّ فضلات قطع الصوديوم أو البوتاسيوم الزائدة عن الحاجة في الغول الإيتيلي بأخذ 50 ضعفاً من الغول بالنسبة إلى وزن واحد من الصوديوم أو البوتاسيوم. إذا كان هناك أيُّ شك في احتواء الأواني أو الأدوات على بقايا من الصوديوم أو البوتاسيوم المعدنيين، فيجب غسلها بالغول للتأكُّد من زوال جميع آثار معدن الصوديوم أو البوتاسيوم، ثمَّ غسلها بعد ذلك بالماء.

6- يجب الانتباه إلى حماية العيون في أثناء العمل مع القلويَّات التي تؤذي قرنيَّة العين لدرجة كبيرة.

7- يجب ارتداء النظَّارات الواقية للعيون في أثناء تحديد درجة انصهار

المركَّبات العضويَّة، كما يجب وضع الحوجلة الحاوية على حمض الكبريت الكثيف على شبكة معدنيَّة في أثناء التسخين.

5-1- الإسعافات الواجب تقديمها عند التعرُّض للحوادث المخبريَّة

تُوجَد المواد الطبيَّة والأربطة في غرفة التحضير، ويقوم المخبريون أو الأستاذ المشرف على جلسة عملي الكيمياء العضويَّة بتقديم الإسعافات الأولية للطالب المتضرِّر بسرعة، علماً أنه يجب على كلِّ طالب في المخبر أن يعرف كيف يُقدِّم المساعدة الأوليَّة لزميله المتضرِّر من خلال تعرُّفه إلى التعليمات الآتية:

1- الجروح بالزجاج: تحصل الجروح عادةً في الأيدي، وغالباً ما يُسبِّبها إدخال الأنابيب الزجاجيَّة أو مقاييس الحرارة **thermometers** في سدادات الفلين أو السدادات المطاطيَّة، أو إخراجها منها؛ وذلك عند عدم استعمال مادَّة سهلة الانزلاق، كالماء أو الغليسرين أو الغازولين، ولا بدَّ هنا من تشذيب الأنبوب الزجاجي على النار؛ ثمَّ تدويره وتشحيمه. عند الإصابة يجب غسل السطح المتضرِّر بالماء وتعقيمه بمحلول اليود الغولي (3%)، أو بغيره من المعقِّمات المعروفة، ثمَّ تضميده. إذا احتوى الجرح على قطع من مكسور الزجاج، فيجب إزالتها من قبل الطبيب حصراً.

2- الإسعافات الأوليَّة عند الحروق: عند تعرُّض جزء من الجسم (اليد عادةً) للاحتراق بالحرارة، فإنَّ من الضروري غسل مكان الحرق بسرعة بالماء، ثمَّ بالغول الإيتيلي أو بمحلول مُمدَّد من فوق منغنات البوتاسيوم $KMnO_4$.

أمَّا في حالة الحروق الكبيرة، فيجب أن يُدهَن مكان الاحتراق (بعد الغسل

بالغول)، بمرهم خاص أو بالغليسرين، ويُنصَح بعدم دهن المنطقة المحروقة مباشرةً قبل الغسل بالماء والغول الإيتيلي كي لا يتضرَّر الجلد المحروق؛ كما يجب ربط المنطقة المحروقة برباط غير مُحكَم.

3- تجري معالجة الحروق الناشئة عن الحموض الكثيفة (المركَّزة) بغسل مكان الاحتراق مباشرةً بكميَّة وافرة من الماء، ثمَّ بمحلول ثنائي كربونات الصوديوم $NaHCO_3$ ذي التركيز (1%)، ثمَّ يتابع طبيب العيون بعد ذلك القيام بالإجراءات الطبيَّة الضرورية المناسبة، خصوصاً إذا كان الحادث خطيراً، علماً أنه يجب أن يكون مخبر الكيمياء مُجهَّزاً بقطن مُعقَّم وأربطة وشاش.

4- أمَّا إذا أُصيبت العين بتطايرات حمض ما، فيجب غسلها على الفور بصورة هادئة وباستمرار بالماء، ثمَّ بمحلول $NaHCO_3$، وبعد ذلك يجب نقل المصاب إلى المشفى لتلقِّي العناية الطبيَّة اللازمة بأقصى سرعة.

5- يُسبِّب وقوع القلويَّات المركَّزة (الكثيفة) على قرنيَّة العين ضرراً بالغاً؛ ولهذا يجب في هذه الحالة غسل العين مباشرةً بكميَّة وافرة من الماء النظيف، وبعد ذلك بمحلول من حمض البوريك ذي التركيز (10%)، وتُقطَر في العين قطرة من زيت الخروع أو زيت الزيتون النقي، ثمَّ يُنقَل المصاب إلى الطبيب المختصِّ بأقصى سرعة ممكنة.

6- عند سقوط المواد العضويَّة الكاوية أو المخرِّشة على الجلد، فإنه ليس من المفيد غسل الجلد بالماء، وإنَّما لا بدَّ من إزالة هذه المواد بغسل الجلد بسرعة بكميَّة وافرة من الغول الإيتيلي أو البنزن، كما يجب تجنُّب تشكُّل مناطق ذات تراكيز عالية من المواد الضارَّة بالجلد.

7- عند احتراق الجلد بالبروم، يجب على الفور إزالة البروم عن الجلد بكميَّة كبيرة من الغول الإيتيلي.

8- في حال تنفُّس بخار البروم أو الكلور، يجب استنشاق بخار الغول الإيتيلي والخروج بعد ذلك إلى الهواء الطلق.

9- بعد تقديم المساعدة الأوليَّة في جميع حالات الجروح أو الحروق أو التسمُّم، يجب نقل المصاب إلى مركز الإسعاف (خصوصاً في الحالات الخطِرة)؛ وفي حالة الضرورة يجب مرافقة المصاب من قبل أحد زملائه.

1-6- إطفاء الحرائق الصغيرة والألبسة المحترقة

1- عند نشوب الحريق يجب المسارعة إلى إطفائه بوساطة الأجهزة الموجودة في المخبر بعد قطع التيار الكهربائي عن المخبر من القاطع الرئيسي، ويُعمَد إلى إبعاد جميع المواد القابلة للاشتعال والأواني الحاوية على السوائل القابلة للاشتعال عن النار. تُغطَّى بؤرة الاشتعال بهدوء –ولكن بالسرعة الممكنة– بالرمل الناعم الذي يُفترَض وجوده في المخبر لهذا الغرض؛ مع التذكُّر أنَّ الرمل الناعم هو الوسيلة الأكثر بساطةً وفعاليةً في إطفاء الحريق.

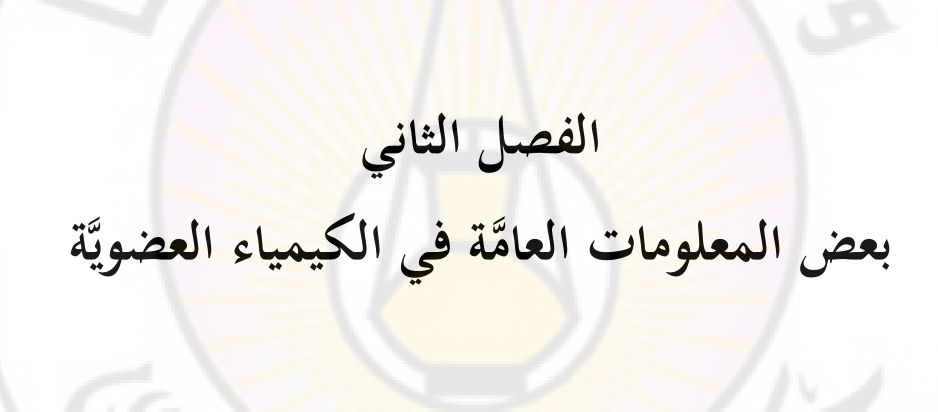
2- تُستخدَم الأغطية المضادَّة للحريق من أجل حصر بؤرة الاشتعال؛ ولهذا يجب أن يحتوي كلُّ مخبر كيميائي على عدد مُعيَّن من هذه الأغطية؛ كما يجب على كلِّ طالب أن يعرف مكان وجودها من أجل الاستفادة منها عند الحاجة. 3- يُمنَع صبُّ الماء على الإيتر أو البنزن أو البنزين الملتهِب، ويُستخدَم في جميع هذه الحالات الرمل أو جهاز الإطفاء الرغوي أو الغازي لإطفاء الحريق.

4- يجري حصر بؤرة الاشتعال عندما تكون كبيرة بوساطة أجهزة الإطفاء، ثمَّ يُصار إلى إعلام مؤسَّسة الإطفاء حول هذا الأمر بالسرعة القصوى.

5- في حال احتراق الملابس يجب عدم الركض والهروب إطلاقاً؛ حتى لا تزداد اشتعالاً، ويجب أن يُلَفَّ الشخص المحترِق برداء عازل (كالأميانت مثلاً) بسرعة كبيرة لمنع وصول الهواء إلى الملابس المحترقة. كما يمكن إطفاء الملابس المشتعِلة بالابتعاد بسرعة عن بؤرة الاشتعال والارتماء على الأرض مع التدحرج. يجب أن يحتوي كلُّ مخبر على دوش خاص للماء؛ يمكن الوقوف تحته وإطفاء الملابس المحترقة. وفي جميع الحالات يجب ألا يفقد المصاب السيطرة على تفكيره، وألا يدع الخوف يؤدِّي به إلى تصرُّفات عشوائية.

ملاحظة هامَّة : يُقصَد بالتركيز المئوي (%)، وحيثما ورد في هذا الكتاب التركيز المئوي الوزني.





الفصل الثاني

بعض المعلومات العامَّة في الكيمياء العضويَّة

بعض المعلومات العامَّة في الكيمياء العضويَّة

2-1- مُقدَّمة عامَّة General introduction

الكيمياء العضويَّة هي كيمياء مُركَّبات الكربون أو كيمياء مُركَّبات الهيدروجين ومُشتقَّاتها. لقد قُسِّمت المركَّبات بحسب مصادرها إلى قسمين أساسيين، هما المركَّبات العضويَّة والمركَّبات اللاعضويَّة. تضمُّ الكيمياء العضويَّة المركَّبات ذات المنشأ الحيواني والنباتي، أما الكيمياء اللاعضويَّة فتشمل مُختلف مُركَّبات المعادن. لقد اعتقد الكثير من العلماء الكيميائيين حتى عام 1850 أنَّ المركَّبات العضويَّة تتشكَّل فقط في العضويَّات، ولا يمكن اصطناعها من المركَّبات، وبقيت تسمية الكيمياء العضويَّة لوصف هذه المركَّبات ومثيلاتها، علماً أنه أمكن الحصول عليها مخبرياً، وقد احتُفِظ بهذا التقسيم الخاطىء حتى أيامنا هذه. يُستخلَص الكثير من المركَّبات العضويَّة من النباتات والحيوانات؛ إلا أنَّ مُعظمها يجري اصطناعه في الوقت الحاضر، كما يُحضَّر الكثير من المركَّبات اللاعضويَّة.

لقد أصبحت الكيمياء العضويَّة أحدَ العلوم المستقلَّة بذاتها؛ ويعود سبب استقلال علم الكيمياء العضويَّة عن الكيمياء اللاعضويَّة إلى العوامل الآتية:

1- كثرة عدد المركَّبات العضويَّة، حيث يبلغ عددها ما يُقارب ثلاثة ملايين؛ وهو يفوق بكثير كلَّ مُركَّبات عناصر الجدول الدوري، بينما لا يزيد عدد المركَّبات اللاعضويَّة عن 150 ألف مُركَّب.

2- الدور الكبير والهام جداً الذي تؤديه المركَّبات العضويَّة في حياة كلٍّ من

الحيوانات والنباتات.

3- الاختلاف الجوهري في البنية وفي الخواص والقدرات التفاعليَّة التي تعود إلى خواص ذرَّة الكربون التي تسمح بتشكيل عدد هائل من المركَّبات؛ وذلك بسبب إمكانية ارتباط ذرَّات الكربون مع بعضها لتشكِّل سلاسل تحتوي على ألف ذرة (وهذا غير ممكن لذرَّات العناصر الأخرى)، أو حلقات مختلفة القياس. يمكن لهذه السلاسل أن تلتفَّ أو تتفرَّع أو تضمَّ ذرَّات أخرى، مثل الهالوجينات، الكبريت، الفوسفور؛ وكمثال على ذلك يمكننا ذكر الكلوروفيل chlorophyll والهيموغلوبين hemoglobin.

4- الأهميَّة الكبيرة التي تحتلُّها الكيمياء العضويَّة في التكنولوجيا الحديثة؛ فهي كيمياء الدهانات، الأصبغة، الأدوية، الورق، الحبر، البلاستيك، المحروقات، المطَّاط، الأغذية والألبسة.

2-2- مصادر المركَّبات العضويَّة

إنَّ المصدر الرئيسيَّ للمواد العضويَّة هو البترول الذي يُعَدُّ مزيجاً من مواد عضويَّة، خصوصاً مُركَّبات كربون الهيدروجين المختلفة؛ كالبارافينات ومُركَّبات كربون الهيدروجين العطريَّة. إضافةً إلى ذلك فإنَّ البترول يحتوي أيضاً على كميَّة قليلة من مواد عضويَّة حاوية على الأوكسجين والكبريت والآزوت.

تُستخدَم نواتج البترول بصورة واسعة في استحصال المواد العضويَّة؛ وكذلك الغاز الطبيعي الذي يُعَدُّ مصدراً هامَّاً للمواد العضويَّة، وخاصةً مُركَّبات كربون الهيدروجين والفحم الحجري الذي يحتوي إلى جانب الكربون العنصري على كميَّات كبيرة من مزيج مُعقَّد للمواد العضويَّة الحاوية على الكبريت،

الهيدروجين، الآزوت والأوكسجين.

إنَّ المواد العضويَّة الناتجة من الفحم الحجري في الوقت الحاضر هي أقلُّ بعشر مرَّات مما يُستحصَل عليه من البترول؛ إلا أنَّ القسم الأكبر منها عطري.

أخيراً لا بدَّ من القول إنَّ البترول والفحم هما المصدران الرئيسيَّان لإنتاج المركَّبات العضويَّة البسيطة، حيث تُستخدَم هذه المركَّبات العضويَّة البسيطة كمواد أوليَّة في اصطناع المركَّبات الأكثر تعقيداً.

2-3- طرائق فصل وتنقية المركَّبات العضويَّة

يجب قبل دراسة أية مادَّة عضويَّة فصلها عن مزيج مُعقَّد، والحصول عليها بصورة نقيَّة، ثمَّ التأكُّد من نقاوتها. يقترن فصل وتنقية المركَّبات بصعوبة كبيرة؛ وتنتج هذه الصعوبة من تنوُّع صفات المركَّبات العضويَّة؛ لذلك فإنَّ طرائق الفصل والتنقية مُتنوِّعة ومُتعدِّدة جداً. يجري الفصل إمَّا في الحالة الصلبة أو في الحالة السائلة.

2-3-1- فصل المواد الصلبة

يُوجَد عدَّة طرائق في عمليَّات فصل المواد الصلبة، نذكر منها:

1- البَلْوَرَة Crystallization: تعتمد هذه الطريقة على الاختلاف في درجة انحلال المواد في مُحِلٍّ ما، واختلاف درجة الحرارة. يُعالج المزيج بأحد المحِلات؛ كالكلوروفورم، الغول، الإيتر وغيره) غالباً في أثناء الغليان. يجري اختيار المحِلِّ بحيث تنحلُّ فيه المادَّة التي نبحث في تنقيتها بصورة جيِّدة ولا تنحلُّ فيه الشوائب أو تنحلُّ بصورة ضعيفة جداً. يُرشَّح محلول المادَّة الساخن؛ ونحصل بعد تبريده على المادَّة في الحالة الصلبة.

2- التصعيد أو التسامي Sublimation: تُستخدَم هذه الطريقة لتنقية المركَّبات العضويَّة التي تتحوَّل من الحالة الصلبة إلى الحالة الغازيَّة مباشرةً عند التسخين دون المرور بالحالة السائلة.

2-3-2- فصل مُكوِّنات مزيج سائل

يجري هنا إما فصل السوائل غير الممتزجة أو محاليل المواد السائلة والصلبة في السوائل.

1- الاستخلاص Extraction: يُستخدَم لفصل السوائل غير الممتزجة قمع الفصل، حيث يُصَبُّ المزيج في قمع الفصل ويُترَك، فيُلاحَظ ظهور سطح فاصل **interface** بين الطبقتين؛ ثمَّ تُفصَل الطبقة السفليَّة بوساطة الصنبور.

إنَّ الكثير من المواد المراد فصلها (السائلة منها والصلبة) تنحلُّ في المحِلات كالماء مثلاً، وتُستخلَص من الماء بوساطة مُحِلٍّ مُناسب لا يمتزج معه؛ كالإيتر، الكلوروفورم ورباعي كلور الكربون. يجري ذلك بالمزج في قمع الفصل، وتُفصَل بعد أن ترقد، ويُطرَد المحِلُّ بالتبخير أو بالتقطير، حيث يتمُّ الحصول على المادَّة المطلوبة.

2- التقطير Distillation: تُستخدَم مختلف أشكال التقطير لفصل وتنقية المواد العضويَّة، حيث يُستخدَم التقطير المجزَّأ لفصل مزيج من السوائل وتُجمَع الأجزاء التي تتقطَّر لكلِّ سائل بدرجة حرارة مُحدَّدة. تُنقَّى الأجزاء التي تمَّ جمعها ثانيةً بإعادة تقطيرها. في بعض الحالات تتقطَّر المادَّة بحدود درجة حرارة واحدة أو أجزاء من الدرجة (درجة حرارة الغليان)، ويُستعمَل الجرف بوساطة بخار الماء لفصل المواد التي تنجرف مع بخار الماء.

يُستخدَم التقطير تحت ضغط مُنخفض (التقطير في الخلاء vacuum) لتقطير المواد سهلة التفكُّك (وذلك بسبب انخفاض درجة حرارة الغليان بانخفاض الضغط)، ثمَّ تُقطَّر السوائل عند درجة حرارة أكثر انخفاضاً مما هي عليه تحت الضغط الجوي؛ وهذا يحمي المواد العضويَّة من التفكُّك في أثناء التسخين.

بيد أنه في السنوات الأخيرة يجري استخدام واسع لطرائق الكروماتوغرافيا المختلفة chromatography لفصل وتنقية المواد العضويَّة، كالعمود الكروماتوغرافي، حيث يُمرَّر محلول مزيج المواد التي يُراد فصلها وتنقيتها على عمود حامل للمادَّة المازَّة adsorbent، فتحصل عمليَّة امتزاز adsorption المواد المنحلَّة على طبقات العمود في مناطق مختلفة. تعتمد الطريقة المذكورة على ظاهرة الامتزاز، ويُطلَق عليها تسمية الامتزاز الكروماتوغرافي chromatographic adsorption.

توجد أيضاً أنواع أخرى للكروماتوغرافيا، كالكروماتوغرافيا الورقيَّة وكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة وكروماتوغرافيا التبادل الشاردي والكروماتوغرافيا الغازيَّة. علماً أنه سيجري الحديث عن ذلك بصورة مُفصَّلة في الفصل التاسع من هذا الكتاب.

2-4- تحديد الثوابت الفيزيائيَّة للمواد العضويَّة

يجري تعيين درجة نقاوة المواد العضويَّة من خلال قياس ثوابتها؛ وأهمُّ هذه الثوابت هي درجة حرارة الانصهار melting point ودرجة حرارة الغليان boiling point، صفاتها الكروماتوغرافيَّة (R_f)، قرينة الانكسار للمركَّبات

السائلة **Index of refraction**. كذلك فإنَّ طرائق التحليل الآلي المختلفة تحتلُّ مكانة هامَّة في أيامنا هذه؛ مثل مطيافيَّة تحت الأحمر، مطيافيَّة فوق البنفسجي والمرئي، مطيافيَّة الطنين النووي المغناطيسي وغيرها من الطرائق التي تزداد انتشاراً يوماً بعد يوم.

2-4-1- تحديد درجة الانصهار Melting point determination

يلزم لتحديد درجة الانصهار كميَّة قليلة مسحوقة ومُجفَّفة من المادَّة المطلوب تعيين درجة انصهارها، حيث تُوضَع المادَّة في أنبوب شعري ويُثبَّت هذا الأنبوب على ميزان حرارة في جهاز يحتوي ثلاثة أرباعه على حمض الكبريت H_2SO_4، درجة غليانه 350° سلسيوس. يُسخَّن الجهاز وتُراقَب درجة الحرارة وطبيعة المادَّة الفيزيائيَّة؛ علماً أننا سنقوم لاحقاً بتوضيح ذلك بالتفصيل من خلال التجارب العمليَّة الخاصَّة بذلك.

2-4-2- تحديد درجة الغليان Boiling point determination

يجري تعيين درجة الغليان غالباً من جهاز التقطير. يكون للمادَّة النقيَّة درجة واحدة ثابتة تحت ضغط جوي مُعيَّن.

2-4-3- تحديد كثافة السائل Density determination of liquid

يجري تحديد كثافة السائل غالباً من خلال وزن جسم مُعيَّن من السائل عند درجة حرارة مُعيَّنة في جهاز يُدعى البيكنومتر **pycnometer**؛ وبعد ذلك يُوزَن الحجم نفسه من الماء في البيكنومتر نفسه.

2-4-4- تحديد قرينة الانكسار Refraction index determination

تُحدَّد قرينة الانكسار بصورة دقيقة بوساطة أجهزة خاصَّة؛ ويجري التحديد

عند درجة حرارة ثابتة، ويلزم لذلك بضع قطرات من السائل. لا بدَّ من الإشارة هنا إلى أنَّ طرائق التحليل الكروماتوغرافي أعطت نتائجَ هامَّة للغاية في الوقت الحاضر بخصوص تحديد وتعيين المواد العضويَّة.

2-5- أسس ومبادئ التحليل العضوي الكيفي والكمِّي

يوجد بعض الأسس والمبادئ الهامَّة للتحليل الكيميائي الكيفي والكمِّي، هي:

2-5-1- التحليل الكيفي للمركَّبات العضويَّة

تحتوي المادَّة العضويَّة على الكربون، الهيدروجين، الأوكسجين، الآزوت والهالوجينات (كلور، بروم، يود). يعتمد المبدأ الأساسي للكشف عن هذه العناصر في المركَّبات العضويَّة على تحويلها إلى مُركَّبات غير عضويَّة، ثمَّ الكشف عنها بالطرائق التحليليَّة المعروفة. لا يعطي التحليل العنصري الكيفي إجابة عن بنية المادَّة المدروسة، وإنما يجيب عن السؤال الآتي: ما هي العناصر الموجودة في المادَّة العضويَّة؟. إنَّ هدف المرحلة الثانية من البحث هو حساب النسبة المئويَّة لمحتوى المادَّة العضويَّة من كلِّ عنصر. بعد تحديد الوزن الجزيئي يجري تحديد الصيغة الجزيئية؛ وهذا يُعَدُّ المرحلة الأوليَّة لتحديد الصيغة البنيويَّة؛ أي نظام الروابط في الجزيئة.

2-5-2- التحليل الكمِّي للمركَّبات العضويَّة Quantitative analysis

يعتمد أساس التحليل الكمي للكربون والهيدروجين على حرق كميَّة معلومة من المادَّة العضويَّة في جو من الأوكسجين النقي. ينتج عن ذلك غاز ثنائي أوكسيد الكربون CO_2 والماء H_2O؛ وتُحدَّد كميَّاً بوساطة أجهزة خاصَّة، حيث إنه في الحالات البسيطة تمتصُّ فوق كلورات المغنزيو   م الماءَ

$MgClO_3$، ويمتصُّ محلول هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ ثنائي أوكسيد الكربون CO_2. من خلال تحديد الزيادة في الوزن بدقَّة يمكن معرفة وزن كلٍّ من ثنائي أوكسيد الكربون والماء، ثمَّ تُحسَب النسبة المئويَّة لكلٍّ منهما. أمَّا الآزوت فيجري تحديده عادةً بطريقة أخرى هي طريقة كيلدال **Kjeldahl Method** وفقاً لما يلي: يؤكسَد وزن معلوم من المادَّة العضويَّة بغليها مع حمض الكبريت الكثيف وكبريتات الزئبق، فيتحوَّل نتيجةً لذلك آزوت المادَّة كلُّه إلى كبريتات الأمونيوم $(NH_4)_2SO_4$. يُضاف القلوي ويُجرَف النشادر مع بخار الماء ويُعايَر. توجد في الوقت الحاضر أجهزة آليَّة تسمح بتحليل المادَّة العضويَّة فيما يتعلَّق بالآزوت والهيدروجين والكربون خلال 10-15 دقيقة. يتشكَّل بعد حرق المادَّة العضوية كلٌّ مما يأتي: N_2، H_2O، CO_2 التي يجري استقبالها من قبل أجهزة الكروماتوغرافيا الغازيَّة، وتعطي مباشرةً النسبة المئويَّة لكلٍّ من الآزوت، الكربون والهيدروجين.

2-6- الروابط الكيميائية Chemical bonds

يدخل في تركيب المواد العضويَّة عدد من العناصر الأساسيَّة، كالكربون والهيدروجين والآزوت والأوكسجين والفوسفور والكبريت. أما العناصر الأخرى فهي نادرة. تُحدَّد بنية أشكال المركَّبات العضويَّة المختلفة بمحتواها الكيفي والكمِّي، وبنظام وصفات الروابط بين الذرَّات.

لقد اهتمَّ الكيميائيون منذ القديم بطبيعة القوى التي تربط الذرَّات في الجزيئة، وقدَّموا عدَّة فرضيَّات **hypotheses** ومُقترحات **propositions**. إلا أنَّ تطوُّر نظريَّة بنية الذرَّة قد أدَّى إلى وضع نظريَّة حديثة للروابط الكيميائيَّة،

حيث تفترض أنَّ الربط بين الذرَّات يتحقَّق على حساب التأثير المتبادل بين الإلكترونات. كما هو معلوم فإنَّ كلَّ ذرَّة تتألَّف من النواة والإلكترونات؛ وينتج عن ذلك طاقة مُعيَّنة هي في الأساس طاقة الإلكترونات، وهي تُمثِّل الطاقة الحركيَّة والطاقة الكامنة؛ وذلك ناجمٌ عن التأثير المتبادل بين الإلكترونات من جهة؛ وبينها وبين النواة من جهة أخرى.

فيما يلي تذكيرٌ مُختصَرٌ بالروابط الكيميائيَّة التي جرت دراستها في الكيمياء العامَّة في السنة الأولى.

2-6-1- الرابطة الشارديَّة Ionic bond

تنتقل الإلكترونات في الرابطة الشارديَّة بصورة كاملة من ذرَّة إلى أخرى، وتتشكَّل الرابطة الشارديَّة من تفاعل ذرَّة ذات كمون تشرُّد منخفض مع ذرَّة أخرى ذات ألفة إلكترونيَّة عالية؛ وكمثالٍ على ذلك نعرض تفاعل السيزيوم مع الكلور لتكوين كلوريد السيزيوم، حيث إنَّ كمون تشرُّد السيزيوم يساوي: **3.84ev**، أما الكلور فيساوي: **3.75ev**. إنَّ لهذه المركَّبات بنية بلوريَّة؛ وكمثالٍ على ذلك يمكن أن نذكر كلوريد الصوديوم **NaCl** ذا اللون الأبيض؛ وهو مادَّة صلبة هشَّة تنحلُّ في الماء.

2-6-2- الرابطة المشتركة Covalent bond

لا يمكن تمثيل جميع الروابط بفرضيَّة انتقال الإلكترونات بصورة كاملة من ذرَّة إلى أخرى. ففي جزيئة الهيدروجين H_2 يبدو أنه لا يمكن القبول بقدرة ذرَّة الهيدروجين على نزع الإلكترون من الذرَّة الأخرى المماثِلة لها، لذلك يُفترَض في هذه الحالة أن تتشارك الذرَّتان بالإلكترونات. تُسمَّى الرابطة في هذه

الحالة الرابطة المشتركة؛ علماً أنه يُوجد طريقتان أو نظريَّتان لتفسير طريقة تشكُّل الرابطة المشتركة، هما: الطريقة الأولى التي تُسمَّى نظرية المدارات الجزيئية Molecular Orbital Theory، والطريقة الثانية التي أُطلِق عليها اسم نظرية الرابطة التكافؤية Valence Bond؛ وقد تمَّ شرح هاتين الطريقتين بصورة مُفصَّلة في كتاب الكيمياء العامَّة (الجزء النظري) الذي جرى تدريسه لطلاب السنة الأولى في قسم هندسة ميكانيك الصناعات النسيجيَّة وتقاناتها.

3-6-2- الرابطة التسانديَّة Coordinate bond

يوجد بعض الحالات الأخرى التي تُسهِم فيها إحدى الذرَّات بكلا الإلكترونين المستخدَمين في الرابطة المشتركة، حيث تمتلك بعض الذرَّات، كالآزوت والأوكسجين في مُركَّباتهما أزواجاً إلكترونية حرَّة لا تساهم في تركيب الرابطة المشتركة. تعطي هذه الجزيئات زوجاً من الإلكترونات الحرَّة إلى ذرَّة ينقصها إلكترونات، وتُشكِّل رابطة مُشترَكة جديدة تُسمَّى الرابطة التسانديَّة coordinate bond. نُسمِّي الذرَّة التي تُقدِّم الإلكترونات الذرَّة المانحة أو الواهبة donor. أما الذرَّة التي تستقبل الإلكترونات، فيُطلَق عليها اسم الذرَّة الآخذة أو المستقبِلة acceptor، مثل الرابطة ما بين NH_3 و H^+، إذ إنَّ الذي يُقدِّم الزوج الإلكتروني هو ذرَّة الآزوت، أما شاردة الهيدرونيوم H_3O^+، فتقدِّم مداراً فارغاً؛ وذلك على النحو الآتي:

$$H\overset{\bullet}{\underset{*}{:}}\overset{H}{\underset{H}{\ddot{N}}}: \;+\; H^{+} \longrightarrow \left[H\overset{\bullet}{\underset{*}{:}}\overset{H}{\underset{H}{N}}:H \right]^{+}$$

حيث إنَّ تفاعل النشادر والأمينات مع الحموض ما هو إلاَّ انضمام البروتون الذي يُقدِّمه الحمض إلى زوج الإلكترونات الحرَّة لذرَّة الآزوت.

إنَّ إلكترونيْ هذه الرابطة يرتبطان مع الذرتين بصورة مُتساوية، وتُظهِر الجزيئة المانحة شحنة موجبة. كذلك فإنَّ روابط الآزوت مع الأوكسجين في مُركَّبات النترو والأكاسيد هي روابط تسانديَّة، حيث يرتبط الآزوت مع ذرَّة أوكسجين واحدة برابطتين مُشتركتين على حساب إلكترونين من كلٍ من الآزوت والأوكسجين. أما بقيَّة إلكترونات الآزوت الحرَّة فتشكِّل روابطَ مع ذرَّة الأوكسجين الثانية. لذلك تظهر شحنة موجبة على ذرَّة الآزوت التي هي الذرَّة المانحة، وشحنة سالبة على ذرَّة الأوكسجين، أي الذرَّة الآخذة أو المستقبِلة. وهكذا فإنَّ الروابط ما بين ذرَّة الآزوت وذرَّة الأوكسجين الثانية هي جمعٌ ما بين الرابطة المشتركة والرابطة الشارديَّة.

4-6-2- الرابطة الهيدروجينيَّة Hydrogen Bond

تعود هذه الرابطة إلى الطبيعة الكهربائيَّة للمركَّبات القطبيَّة؛ فجزيء الماء يتالَّف من طرف سالب هو ذرَّة الأوكسجين، وطرفين يحملان شحنة موجبة هما ذرَّتا الهيدروجين؛ وبذلك فإنه من الطبيعي عندما توجد مجموعة من هذه الجزيئات بجانب بعضها حصول تجاذب بين الأطراف مُتعاكِسة الشحنة

لجزيئات مختلفة. وقد وجِد أنَّ هذه الحادثة لا تقتصر على الماء، بل تتعدَّاها إلى أيَّة مُركَّبات يوجد فيه الهيدروجين مُرتبطاً مع ذرَّة شديدة الكهرسلبيَّة، كالفلور والكلور والآزوت. ففي حالة الماء تؤدي الكهرسلبيَّة العالية للأوكسجين التي تساوي **(3.5)** إلى جذب قوي للإلكترونات المشتركة؛ ما يجعل ذرَّة الهيدروجين أقرب إلى أن تكون بروتوناً؛ الأمر الذي يؤدي إلى ارتباطها بأوكسجين جزيء الماء المجاور. في الواقع إنَّ ذرَّة الأوكسجين هذه تحتوي على زوجين إضافيين من الإلكترونات غير الإلكترونات المشتركة؛ يمكن أن يجذب كلٌّ منهما ذرَّة هيدروجين تابعة لجزيء آخر. يؤدي هذا الترابط إلى وجود أربع ذرَّات من الهيدروجين حول كلِّ ذرَّة أوكسجين؛ اثنتان منها ترتبطان مع الأوكسجين برابطتين مشتركتين، أما الذرَّتان الثالثة والرابعة فترتبطان مع الأوكسجين برابطتين هيدروجينيتين. وقد وجِد أنَّ هذا التجمُّع يأخذ شكل رباعي وجوه مركزه ذرَّة الأوكسجين، أما ذرَّات الهيدروجين الأربع فتقع في زواياه، حيث تكون الزاوية بين رابطة وأخرى **109** درجات تقريباً.



الفصل الثالث

الكشف عن العناصر في المادَّة العضوية



الكشف عن العناصر في المادَّة العضويَّة

3-1- مُقدَّمة

إنَّ التحليل الكيفي للمركَّبات العضويَّة هو تحديد العناصر المكوِّنة للمركَّبات العضويَّة؛ ولمَّا كانت هذه العناصر ليست شارديَّة نظراً لطبيعة الروابط المشتركة التي تربط بينها، فهي غير قادرة على التشرُّد في المحاليل القطبيَّة كالماء مثلاً، في حين أنَّ مُعظم التفاعلات الكيفيَّة المستعمَلة لتحديد العناصر في الكيمياء التحليليَّة هي تفاعلات شارديَّة؛ لذلك من الضروري تحويل العناصر الداخلة في تركيب المادَّة العضويَّة إلى شوارد، ويسهل الكشف عنها. يجري ذلك بأكسدة المادَّة العضويَّة، حيث يتحوَّل الكربون إلى غاز ثنائي أوكسيد الكربون، وتتحوَّل الهالوجينات إلى حموض هالوجينيَّة وأملاح هاليدات. أمَّا الآزوت فينطلق حرَّاً أو على شكل مُركَّبات بسيطة يسهل الكشف عنها.

يُمكننا التعرُّف إلى العناصر المكوِّنة للمادَّة العضويَّة بعد تحويلها إلى مُركَّبات شارديَّة؛ وأكثر الطرائق استخداماً لتفكيك المادَّة العضويَّة هي:

أ– تفاعلات الأكسدة في حال احتوت المادَّة على العناصر المميَّزة.

ب– صهر المادَّة العضويَّة مع أحد المعادن القلويَّة، مثل معدن الصوديوم **Na** ومعدن البوتاسيوم **K**.

2-3- الكشف عن الكربون والهيدروجين

يُوجد عدَّة طرائق للكشف عن الكربون والهيدروجين في المركَّبات العضويَّة. وقد اخترنا طريقة سهلة وواضحة تمَّ اعتمادها في الكشف عن هذين العنصرين بتجربة مُشتركة واحدة؛ أي الكشف عن كلا العنصرين في آنٍ واحد.

تجربة (3-1): الكشف عن الكربون والهيدروجين

أ– المبدأ النظري: يعتمد مبدأ التجربة على حرق المادَّة العضويَّة مع أوكسيد النحاس الأسود CuO، حيث يتحوَّل الكربون الموجود في المادَّة العضويَّة إلى غاز ثنائي أوكسيد الكربون CO_2، والهيدروجين إلى بخار الماء H_2O. أما النحاس فيُرجَع بدوره إلى النحاس المعدني Cu، مُشكِّلاً بريقاً معدنيَّاً على جدران الأنبوب، وفق المعادلتين الآتيتين:

$$C + 2CuO \rightarrow CO_2 + 2Cu$$

(كربون المادَّة العضويَّة)

$$2H + CuO \rightarrow H_2O + Cu$$

(هيدروجين المادَّة العضويَّة)

تُستخدَم عادةً كميَّة كافية وزائدة من أوكسيد النحاس لكي يتمَّ احتراق المادَّة العضويَّة بصورة كاملة دون فقدان أيِّ كميَّة من الكربون على شكل أول أوكسيد الكربون CO الذي لا يعطي راسباً مع هيدروكسيد الكالسيوم $Ca(OH)_2$ أو هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$. يُستخدَم هيدروكسيد الباريوم أو هيدروكسيد الكالسيوم للكشف عن CO_2، حيث يتشكَّل راسب أبيض من كربونات الباريوم $BaCO_3$ أو كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ عند

تمرير غاز CO_2 فيها وفق المعادلتين الآتيتين:

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

إنَّ كبريتات النحاس اللامائيَّة $CuSO_4$ ذات اللون الأبيض تُستخدَم للكشف عن الماء، حيث يتغيَّر لونها عند تماسها مع الماء؛ مُتحوِّلةً نتيجةً لذلك إلى كبريتات النحاس المائيَّة $CuSO_4.5H_2O$ ذات اللون الأزرق.

ب– الأدوات والمواد اللازمة: أنبوب اختبار كبير نسبيَّاً، أنابيب اختبار عاديَّة، مِلقط أنابيب ، سدادة ذات ثقب بقطر 5 مم، أنبوب زجاجي طوله 30 سم وقطره 5 مم، أوكسيد النحاس الأسود CuO، رائق الكلس، كبريتات النحاس اللامائيَّة $CuSO_4$، قطعة من القطن، سكروز، بنزن.

ج– الإجراء التجريبي: ضع في أنبوب اختبار كبير نسبيَّاً وجاف ومُثبَّت على حامل معدني بصورة مائلة قليلاً، حوالى نصف غرام من مسحوق أوكسيد النحاس الأسود، وكميَّة صغيرة (بحدود 100 ميلي غرام) من المادَّة التي يُراد الكشف عن الكربون والهيدروجين فيها . وامزج الخليط جيِّداً من خلال رجِّ الأنبوب بشدَّة (انظر الشكل 3-1). ضع في القسم الأعلى من الأنبوب (1) قطعة صغيرة من القطن تحتوي على قليل من مسحوق كبريتات النحاس اللامائية، بحيث لا تمنع انطلاق الغازات المتشكِّلة. أغلق الأنبوب (1) بسدادة مطَّاطيَّة يجتازها أنبوب زجاجي معقوف بشكل زاوية قائمة، وضعْ نهايته الحرَّة في أنبوب (2) يحتوي على خمسة سنتيمترات مكعبة ($5cm^3$) من محلول رائق الكلس أو هيدروكسيد الباريوم، بحيث تكون فوهة الأنبوب

مغموسة في محلول رائق الكلس. سخِّن الأنبوب (1) على اللهب مباشرةً وبلطف، فتنطلق خلال ثوانٍ فقاعات غازية عبر أنبوب الانطلاق. يتعكَّر رائق الكلس $Ca(OH)_2$ بسبب تشكُّل راسب أبيض من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$. انزع الأنبوب (2)، واستمرَّ في التسخين حتى يصل بخار الماء إلى مستوى مسحوق كبريتات النحاس اللامائية الموجودة على قطعة القطن، وتتشكَّل كبريتات النحاس المائية $CuSO_4.5H_2O$، حيث يُلاحظ أنَّ لونها يتحوَّل إلى الأزرق بسبب امتصاصها الماء. من خلال الكشف عن كلٍّ من CO_2 و H_2O نكون قد تأكَّدنا من وجود الكربون والهيدروجين في المادَّة المستخدَمة لأنَّ أوكسيد النحاس لا يحتوي على أيٍّ من العنصرين المذكورين. تُستخدَم هذه الطريقة كأساس لمعايرة كميَّة الكربون والهيدروجين، حيث تُؤخَذ كميَّة مُحدَّدة بدقَّة من المادَّة العضويَّة، وتُجرَى عليها التجربة السابقة؛ ومن خلال معايرة كميَّة ثنائي أوكسيد الكربون CO_2 والماء H_2O المتشكِّلة يمكننا حساب كميَّة كلٍّ من الكربون والهيدروجين. كما نستطيع معرفة الصيغة الأوليَّة للمادَّة العضويَّة من خلال حساب الوزن الجزيئي لها.

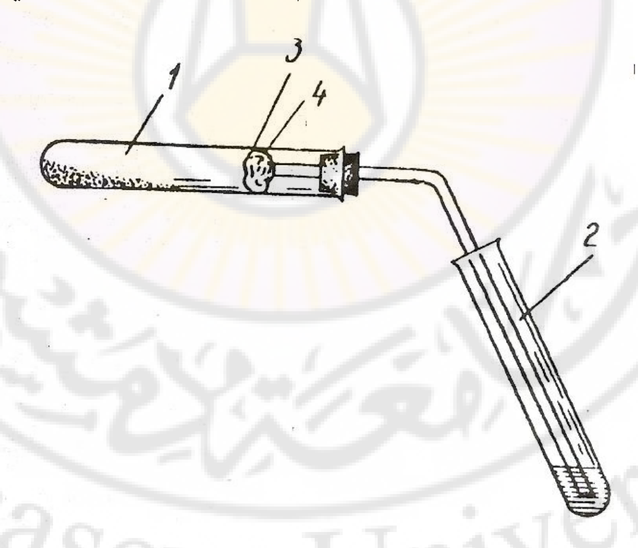
ملاحظات:

1- إذا لم يتعكَّر رائق الكلس، فإنَّ المادَّة المدروسة لا تحتوي على الكربون، أي إنها ليست مادَّة عضويَّة. وإذا لم يتكاثف بخار الماء على أجزاء الأنبوب الباردة على شكل قطرات، فإنَّ المادَّة لاتحتوي على الهيدروجين.

2- يجب استعمال أنابيب نظيفة وجافَّة، وأوكسيد نحاس جاف وخالٍ تماماً من أيِّ أثر للكربون أو الفحوم الهيدروجينيَّة؛ وخلاف ذلك يمكن ألا تكون نتائجنا صحيحة.

3- من أجل ضمان نجاح اختبار الكشف عن الهيدروجين، يجب ألا نُسخِّن أنبوب الاختبار بصورة عنيفة، بل بصورة لطيفة كي لا ترتفع درجة الحرارة كثيراً؛ لأنَّ أجزاء الأنبوب تسخن عندئذٍ؛ وفي هذه الحالة لا يتكاثف بخار الماء، ولا يمكن بذلك الكشف عن الهيدروجين.

4- إذا كانت الصيغة المراد تحليلها محلولاً مائيَّاً للمادَّة العضويَّة، وجب عندئذٍ تجفيفها أولاً قبل البحث عن الهيدروجين؛ لأنَّ الماء يتبخَّر بالتسخين؛ سواء مع أوكسيد النحاس أو بدونه، ثمَّ يتكاثف هذا البخار في أعلى الأنبوب.



الشكل (3-1): جهاز كشف الكربون والهيدروجين في المركَّبات العضويَّة

1- أنبوب اختبار مع مزيج من المادَّة العضويَّة المدروسة وأوكسيد النحاس،

2- أنبوب يحتوي على هيدروكسيد الكالسيوم (رائق الكلس)،

3- قطعة من القطن،

4- كبريتات النحاس اللامائيَّة.

3-3- الكشف عن الآزوت والكبريت

يكون الآزوت في المادَّة العضويَّة على أحد شكلين هما:

أ– الآزوت النشادري كما في الأنيلين $C_6H_5\text{-}NH_2$، وبصورة عامَّة في الأمينات والأميدات.

ب– الآزوت غير النشادري كما في نترو الميتان $CH_3\text{-}NO_3$، وبصورة عامَّة في النتريلات ومُركَّبات الآزوت.

تجربة (3-2): الكشف عن الآزوت النشادري

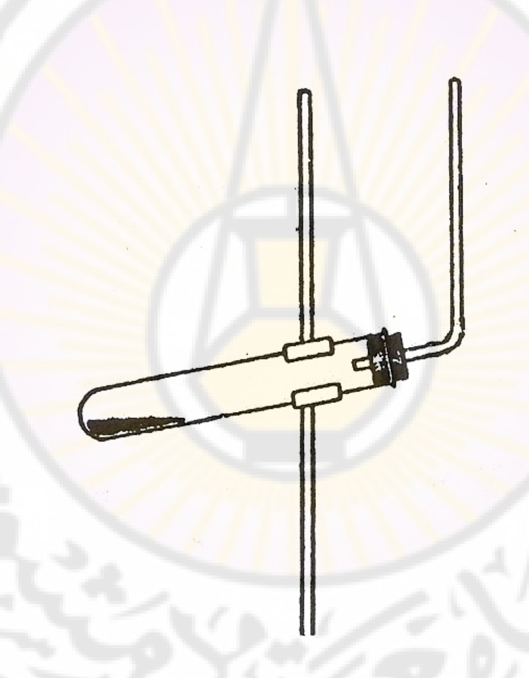
أ– المبدأ النظري: إذا سُخِّنت المادَّة العضويَّة الحاوية على الآزوت النشادري مع زيادة من الكلس الصودي (NaOH+CaO)، ينطلق غاز النشادر الذي يمكن التعرُّف إليه من رائحته الواخزة أو بتلوينه لعبَّاد الشمس الأحمر باللون الأزرق أو بتشكيله لأبخرة كلور الأمونيوم مع حمض كلور الماء:

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$$

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

ب– المواد والأدوات اللازمة: أنابيب اختبار، مِلقط أنابيب، قضيب زجاجي، سدادة صغيرة ذات ثقب 5 ميلي متر، أنبوب زجاجي بقطر 5 ميلي متر، بولة، أنيلين، كلس صودي، ورق عبَّاد الشمس الأحمر.

ج- الإجراء التجريبي: خذ أنبوب اختبار، وضع فيه كميَّة صغيرة من المادَّة العضويَّة، وأضِف إليها خمسة أضعافها من مسحوق الكلس الصودي، ثمَّ سُدَّ الأنبوب بسدادة ذات أنبوب انطلاق وسخِّن بالتدريج، فينطلق غاز النشادر الذي يمكن التعرُّف إليه إمَّا بالشمِّ الحذر أو بتقريب ورقة عبَّاد الشمس الحمراء المبلَّلة بالماء من فوهة الانطلاق أو بتقريب قضيب مغموس بحمض كلور الماء المركَّز HCl (انظر الشكل 3-2).



الشكل (3-2): جهاز الكشف عن الآزوت النشادري

تجربة (3-3): الكشف عن الآزوت النشادري وغير النشادري.

أ- المبدأ النظري: تعتمد هذه الطريقة على صهر المادَّة العضويَّة الحاوية على الآزوت بنوعيه النشادري وغير النشادري بمعدن الصوديوم **Na**، الأمر الذي يؤدِّي إلى نزع الكربون والآزوت من المركَّب العضوي، وتشكيل مُركَّب سيان الصوديوم **NaCN**، تبعاً للمعادلة الآتية:

$$C + N + Na \rightarrow NaC{\equiv}N$$

يجري الكشف عن سيان الصوديوم بالطريقة العاديَّة؛ ويتمُّ ذلك بتحويله إلى أزرق بروسيا **prussian blue** الذي يتميَّز بلونه الأزرق الغامق.

ب- الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، مِلقط أنابيب، سحاحة، حامل أنابيب، قمع ترشيح، فرشاة أنابيب، قطع صغيرة من الصوديوم، محلول خلات الرصاص $(CH_3COO)_2Pb$، محلول كبريتات الحديدي $FeSO_4$ المحضَّر حديثاً، محلول كلوريد الحديد $FeCl_3$، بولة، أنيلين، حمض السلفانيليك، ورقة ترشيح، الغول الإيتيلي، حمض الكبريت H_2SO_4.

ج- الإجراء التجريبي:

1- تحضير رشاحةالانصهار الصوديومي:

ضع في أنبوب اختبار جاف تماماً ومُثبَّت على حامل بوضعيَّة شاقوليَّة حوالى 5-10 ميلي غرامات من المادَّة العضويَّة المدروسة (بضع بلورات من البولة مثلاً)، وأضِف إليها قطعة صغيرة تزن حوالى 20 ميلي غرام من الصوديوم المعدني (تُؤخَذ بملقط وتُجفَّف على ورقة ترشيح ولا تُلمَس باليد إطلاقاً). سخِّن المزيج في الأنبوب على اللهب مباشرةً، وعندما تنصهر المادَّة العضويَّة يجب التأكُّد من أنها امتزجت مع قطعة الصوديوم (يُلاحظ أحياناً تشكُّل

ومضة صغيرة في الأنبوب). استمرَّ بالتسخين حتى يصبح المزيج المصهور مُتجانِساً، علماً أنه يجب أن ينصهر الصوديوم مع المادَّة العضويَّة؛ وليس بمعزل عنها. عندما يبرد الأنبوب أضِف إليه خمس قطرات من الإيتانول (مع ضرورة الابتعاد ما أمكن عن فوهة الأنبوب)؛ وذلك للتخلُّص من زيادة الصوديوم المعدني الذي يتفاعل مع الغول الإيتيلي ببطء أكثر من تفاعله مع الماء مُشكِّلاً إيتوكسيد الصوديوم وينطلق الهيدروجين، تبعاً للمعادلة الآتية:

$$C_2H_5OH + Na \rightarrow C_2H_5ONa + \frac{1}{2}H_2$$

بعد التأكُّد من أنَّ الغول الإيتيلي قد تفاعل مع الصوديوم المعدني بصورة كاملة (نستدلُّ على ذلك من عدم انطلاق فقاعات غازية)، أضِف إلى الأنبوب 5 سنتيمترات مكعبة من الماء، وسخِّن على اللهب حتى تمام الانحلال. يتفاعل الماء مع إيتيلات (غولات) الصوديوم، مُعطياً الغول وهيدروكسيد الصوديوم وفق المعادلة الآتية:

$$C_2H_5ONa + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + NaOH$$

رشِّح المحلول الناتج إن لزم الأمر، وقسِّم رشاحة الانصهار الصوديومي إلى ثلاثة أقسام. يجري الكشف في القسم الأول عن الآزوت، وفي القسم الثاني عن الكبريت، وفي القسم الثالث عن الهالوجينات.

2- الكشف عن الآزوت بنوعيه؛ النشادري وغير النشادري:

خذ أنبوب اختبار، وضع فيه نصف سنتيمتر مكعب ($0.5cm^3$) من محلول كلوريد الحديد $FeCl_3$ وأضِف إليه نصف سنتيمتر مكعب ($0.5cm^3$) من محلول كبريتات الحديدي $FeSO_4$ وعدَّة قطرات من حمض الكبريت. حرِّك

محتوى الأنبوب بصورة جيِّدة، ثمَّ أضِف إليه قطرةً بعد قطرة من رشاحة الانصهار الصوديومي. فإذا احتوت المادَّة على الآزوت يتشكَّل ملح حديدي سيان الحديد والصوديوم المعروف باسم أزرق بروسيا ذي اللون الأزرق الغامق $NaFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$، تبعاً للمعادلات الآتية:

$$FeSO_4 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2 + Na_2SO_4$$

$$Fe(OH)_2 + 2NaC{\equiv}N \rightarrow Fe(CN)_2 + 2NaOH$$

سيان الحديدي

$$Fe(CN)_2 + 4NaC{\equiv}N \rightarrow Na_4[Fe(CN)_6]$$

حديدي سيان الصوديوم

$$Na_4[Fe(CN)_6 + FeCl_3 \rightarrow 3NaCl + NaFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$$

حديدي سيان الحديد والصوديوم

(أزرق بروسيا)

تجربة (3-4): الكشف عن الكبريت

أ– المبدأ النظري: يُسبِّب وجود الكبريت في المادَّة العضويَّة،كالبروتينات مثلاً انتشار رائحة كريهة تشبه رائحة البيض الفاسد، في أثناء تفسُّخ هذه المواد وانتشار غاز كبريت الهيدروجين H_2S. سوف نعتمد هنا الطريقة الكيميائيَّة للكشف عن الكبريت؛ وذلك بصهر المادَّة العضويَّة مع الصوديوم المعدني، الأمر الذي يؤدِّي إلى نزع الكبريت من المادَّة العضويَّة، مع تشكيل كبريت الصوديوم Na_2S وفق المعادلة الآتية:

$$S + 2Na \rightarrow Na_2S$$

يجري الكشف عن كبريت الصوديوم بالطرائق العاديَّة بمعاملته بمحلول خلات الرصاص $(CH_3COO)_2Pb$ التي تؤدِّي إلى ترسيب كبريت الرصاص ذي اللون الأسود أو البني الغامق، تبعاً للمعادلة الآتية:

$$(CH_3COO)_2\,Pb + Na_2S \rightarrow PbS + 2CH_3COONa$$

ب– المواد والأدوات اللازمة: أنابيب اختبار، أوراق ترشيح، رشاحة الصوديوم القلويَّة، خلات الرصاص.

جـ– الإجراء التجريبي: خذ القسم الثاني من الرشاحة الصوديومية القلوية، واغمس فيه طرف قطعة صغيرة من ورقة الترشيح ذات الأبعاد (2×4) سم حتى يتشرَّب قسمٌ من هذه الرشاحة السائلَ، علماً أنَّ القطع المتفحِّمة تكون عالقة بطرف ورقة الترشيح، بينما يُمتَصُّ السائل الرائق. اسكب على ورقة الترشيح فوق القسم المتشرِّب قطرة من خلات الرصاص؛ فإذا ظهر في مجال القطرة المضافة لون أسود أو بني غامق، فإنَّ ذلك يدلُّ على وجود الكبريت.

4-3- الكشف عن الهالوجينات

لا يمكن الكشف عن الهالوجينات في المادَّة العضويَّة بتشكيل راسب هالوجين الفضَّة مباشرةً بإضافة نترات الفضَّة، لأنَّ الهالوجينات في المركَّبات العضويَّة لا تُعطي محاليلَ شارديَّة؛ فإضافة نترات الفضَّة إلى محلول مُشبَع برابع كلور الكربون CCl_4 لا يُعطي راسباً من كلور الفضة؛ لذلك لا بُدَّ لكشف الهالوجينات في المادَّة العضويَّة من تحويلها إلى شكلها اللاعضوي؛ أي إلى ملح الصوديوم أولاً. وهكذا فإنه يجب تحويل الهالوجين العضوي

التشاركي إلى هالوجين لاعضوي تشاردي يتفاعل مع شاردة الفضَّة، فيتشكَّل راسب من هالوجين الفضَّة الموافق، وفق المعادلة الآتية:

$$X \rightarrow X$$

الهالوجين اللاعضوي الشاردي   هالوجين المادَّة العضوية التشاركي

$$Ag^{+} + X^{-} \rightarrow AgX\downarrow$$

يجري تحويل الهالوجين العضوي إلى هالوجين لاعضوي بسهولة؛ إما بغلي المادَّة العضويَّة مع محلول الصود الكاوي أو بحلِّ الصوديوم في محلولها الغولي أو بصهرها مع معدن الصوديوم.

تجربة **(3-5)**: الكشف عن الهالوجينات بوساطة الهيدروجين الوليد

أ– المبدأ النظري: يجري تحويل الهالوجينات إلى شكلها اللاعضوي عن طريق نزع الهالوجين بوساطة الهيدروجين الوليد **nascent hydrogen**، الذي يُستحضَر من خلال تفاعل الصوديوم مع الإيتانول وفق المعادلة الآتية:

$$C_2H_5OH + Na \rightarrow C_2H_5ONa + [H]\uparrow$$

يمكن لهذا الهيدروجين الوليد أن ينتزع الهالوجين من المادَّة العضويَّة، مُشكِّلاً هالوجين الهيدروجين الذي يتفاعل بدوره مع إيتيلات الصوديوم.

سوف ندرس في هذه التجربة مثالاً واحداً، هو الكشف عن الكلور.

ب– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، حامل أنابيب اختبار، مِلقط أنابيب اختبار، مِلقط سحاحة، فرشاة لتنظيف أنابيب الاختبار، كلوروفورم، غول إيتيلي، قطع من الصوديوم، حمض الآزوت المركَّز، محلول نترات الفضَّة $AgNO_3$ **(3%)**.

ج- الإجراء التجريبي: خذ في أنبوب اختبار جاف قطرة واحدة من الكلوروفورم $CHCl_3$، ثمَّ أضِف إليها خمس قطرات من الإيتانول وقطعة صغيرة جداً من الصوديوم، فتتشكَّل إيتيلات الصوديوم وينطلق الهيدروجين الوليد وفق معادلة التفاعل الواردة سابقاً في المبدأ النظري. يمكن التأكُّد من انطلاق الهيدروجين بحرقه عند فوهة الأنبوب. ينتزع الهيدروجين الوليد المتشكِّل الكلور من المادَّة العضويَّة (الكلوروفورم) وفق المعادلتين الآتيتين:

$$6H + CHCl_3 \rightarrow CH_4 + 3HCl$$

$$HCl + C_2H_5ONa \rightarrow C_2H_5OH + NaCl$$

قد يتشكَّل في بعض الأحيان راسب أبيض لا ينحلُّ في الغول الإيتيلي. بعد التأكُّد من توقُّف انطلاق الهيدروجين حُلَّ الراسب الأبيض في حال تشكُّله في 3-2 قطرات من الماء، حيث تتفاعل الزيادة من إيتيلات الصوديوم مع الماء، مُعطيةً الصود الكاوي تبعاً للمعادلة الآتية:

$$C_2H_5ONa + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + NaOH$$

لا يمكن الكشف عن الكلور في الوسط القلوي بإضافة نترات الفضَّة إلا بعد تعديله؛ وذلك لأنَّ هيدروكسيد الصوديوم يتفاعل مع نترات الفضَّة، مُشكِّلاً راسباً من هيدروكسيد الفضَّة:

$$NaOH + AgNO_3 \rightarrow AgOH + NaNO_3$$

ولهذا تُضاف إلى الأنبوب قطرات من حمض الآزوت المركَّز، حتى الحموضة من أجل تعديل القلوي (تُستخدَم ورقة عبَّاد شمس زرقاء)، وتُضاف بعدها قطرة من محلول نترات الفضة (3%)، فيتشكَّل راسب أبيض من كلور الفضَّة لا ينحلُّ في حمض الآزوت؛ وهذا يدلُّ على وجود الهالوجين (الكلور)؛ والمعادلة الآتية توضِّح ذلك:

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

تجربة (3-6): الكشف عن الهالوجينات بطريقة الرشاحة الصوديوميَّة

أ– المبدأ النظري: تُرسِّب نترات الفضَّة (في وسط حمضي) الهالوجين الموجود على شكل NaX في الرشاحة الصوديومية (إن كان موجوداً)، فيتشكَّل راسب يتراوح لونه ما بين الأبيض والأصفر؛ وذلك بحسب نوعه، حيث يجري تحديد نوع الهالوجين المدروس بالطرائق الكيميائيَّة اللاعضويَّة المعروفة.

ب– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، حامل أنابيب اختبار، فرشاة لتنظيف أنابيب الاختبار، ورقة ترشيح، الرشاحة الصوديوميَّة، حمض الآزوت الممدَّد، محلول نترات الفضَّة (3%)، هيدروكسيد الأمونيوم الممدَّد، هيدروكسيد الأمونيوم المركَّز، رباعي كلور الكربون، حمض الخل المركَّز، ماء جافيل، أوكسيد الرصاص.

ج– الإجراء التجريبي:

1- خذ القسم الثالث من الرشاحة الصوديوميَّة في أنبوب اختبار، وأضِف إليه حمض الآزوت الممدَّد حتى الحموضة، ثمَّ اغلِ المزيج حتى يتبخَّر لمقدار

نصف حجمه؛ وذلك لطرد $NaCN$ و Na_2S، حيث يتبخَّر نتيجةً لذلك كلٌّ من HCN و H_2S (لأنَّ هذه المركَّبات تُعيق الكشف عن الهالوجينات)، تبعاً للمعادلات الكيميائيَّة الآتية:

$$NaCN + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + HCN\downarrow$$

$$Na_2S + 2HNO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + H_2S\downarrow$$

قسِّم المحلول بعد ذلك إلى قسمين، وأضِف إلى القسم الأول منه قطرة من محلول نترات الفضة (3%). فإذا تشكَّل راسبٌ أبيض إلى أصفر (قد يتحوَّل لونه إلى الأسود عند تعرُّضه للضوء)، دلَّ ذلك على وجود الهالوجين:

$$NaX + AgNO_3 \rightarrow AgX\downarrow + HCN$$

لتحديد نوع الهالوجين نضيف إلى الراسب المتشكِّل هيدروكسيد الأمونيوم الممدَّد NH_4OH؛ فإذا انحلَّ هذا الراسب في هيدروكسيد الأمونيوم الممدَّد انحلالاً تاماً؛ فهو كلوريد الفضة $AgCl$. أما إذا كان انحلال الراسب معدوماً في هيدروكسيد الأمونيوم الممدَّد، وجزئياً في هيدروكسيد الأمونيوم المركَّز أو إذا جرى الانحلال بصعوبة، فإنَّ الهالوجين الموجود في المادَّة العضويَّة المدروسة هو البروم. أما إذا كان الراسب عديم الانحلال في هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH الممدَّد أو المركَّز، فإنَّ الهالوجين الموجود في المادَّة العضويَّة المدروسة هو اليود.

2- يمكن تحديد نوع الهالوجين من خلال ملاحظة اختلاف تلوينه لرباعي كلور الكربون Cl_4، وفق الإجراء الآتي:

ضعْ في أنبوب اختبار سنتيمتراً واحداً ($1cm^3$) من القسم الثاني من محلول الهالوجينات (المحلول الذي لم يُرسَّب بنترات الفضَّة)، وأضِف إليها عدَّة قطرات من حمض الخل المركَّز CH_3COOH، وقطرتين من مادَّة مُؤكسِدة (ماء جافيل)، وحوالى 2.5 سنتيمتر من رباعي كلور الكربون. رُجَّ الأنبوب بشدَّة مع الحذر كي لا تحدث تطايرات، ثمَّ اترك الأنبوب ليهدأ فتتشكَّل طبقة في أسفل الأنبوب من رباعي كلور الكربون. إذا كانت هذه الطبقة المتشكِّلة عديمة اللون، فإنَّ الهالوجين الموجود في العينَّة هو الكلور. أما إذا كانت بنفسجيَّة اللون، فالهالوجين هو اليود؛ والمعادلتان الآتيتان توضِّحان ذلك:

$$NaI + \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O \rightarrow NaCl + \frac{1}{2}I_2$$

$$NaBr + \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O \rightarrow NaCl + \frac{1}{2}Br_2$$

للكشف عن البروم أضِف كميَّة فائضة من المادَّة المؤكسِدة (ماء جافيل)، فيتأكسد اليود؛ مُتحوِّلاً إلى يودات عديمة اللون، وفق المعادلة الآتية:

$$I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 3HIO_3 + 10HCl$$

إذا أضفنا بضع قطرات من حمض الكبريت، ورججنا الأنبوب بحذر فإنَّ طبقة رباعي كلور الكربون CCl_4 تتلوَّن بلون أصفر– بني في حال وجود البروم.

3- عند احتمال احتواء العيِّنة المدروسة على الكلور مع البروم أو مع اليود أو مع كليهما معاً؛ فمن أجل التأكُّد من وجود الكلور يجب إجراء التجربة الآتية:

ضعْ حوالى سنتيمتر مكعب واحد ($1cm^3$) من الرشاحة الصوديوميَّة في أنبوب اختبار، وحمِّضه بحمض الخل، ثمَّ أضِف إليه نصف غرام (0.5g) من

أوكسيد الرصاص النقي. اغلِ محتويات الأنبوب بلطف فتتأكسد شوارد اليود أو شوارد البروم أو شوارد الإثنين معاً، ويتحرَّران تبعاً للمعادلة الآتية:

$$2NaI + PbO_2 + 4CH_3COOH \rightarrow$$

$$I_2 + (CH_3COO)_2Pb + 2CH_3COONa + 2H_2O$$

$$2NaBr + PbO_2 + 4CH_3COOH \rightarrow$$

$$Br_2 + (CH_3COO)_2Pb + 2CH_3COONa + 2H_2O$$

خذ الرشاحة وحمِّضها بحمض الآزوت الممدَّد، ثمَّ عاملها بمحلول نترات الفضَّة كما مرَّ سابقاً؛ وذلك من أجل اختبار وجود الكلور.

تجربة (3-7): الكشف عن الآزوت والكبريت والهالوجينات بصهر المادَّة العضويَّة مع مزيج من كربونات الصوديوم والزنك

يمكننا الاستعاضة عن الصوديوم في تحضير رشاحة الانصهار الصوديومي بمزيج من كربونات الصوديوم والزنك تبعاً للإجراء الآتي:

خذ 0.1 غرام من المادَّة العضويَّة، وامزجها مع عشرة أمثال حجمها من مزيج كربونات الصوديوم والزنك (بنسبة 2:1). غطِّ المزيج بحجم مُساوٍ من مزيج الكربونات والزنك، ثمَّ سخِّن الأنبوب بالتدريج؛ وهو في الوضع الأفقي حتى الوصول إلى درجة الاحمرار. اكسر الأنبوب في كأس يحتوي على قليلٍ من الماء البارد. اغلِ محتويات الكأس، ورشِّحْ تحصلْ على رشاحة وراسب، ثمَّ قمْ بعد ذلك بإجراء التجارب المطلوبة؛ وهي:

1- الكشف عن الآزوت: خذ قسماً من الرشاحة، وعالجه بسنتيمترين مكعبين من محلول الصود الكاوي ($2cm^3$) ذي التركيز (0.5%) قطرةً بعد قطرة. أضِف إلى المحلول بلورة واحدة من كبريتات الحديدي (0.1 غرام تقريباً). اغلِ المزيج وبرِّد، ثمَّ أضِف إليه قطرةً بعد قطرة من محلول حمض الكبريت الممدَّد حتى بلوغ الحموضة الضعيفة. يدلُّ تشكُّل راسب أسود على وجود الآزوت في العيِّنة المدروسة.

2- خذ الراسب إلى جفنة من البورسلان. حضِّر ورقة ترشيح مُبلَّلة بمحلول خلات الرصاص، وأضِف إلى الراسب محلولاً مُمدَّداً من حمض كلور الماء، ثمَّ غطِ الجفنة بسرعة بورقة الترشيح المبلَّلة بمحلول خلات الرصاص.

إنَّ تلوُّن الورقة بلون أسود يدلُّ على وجود الكبريت في العيِّنة المدروسة.

3- الكشف عن الهالوجينات: خذ قسماً آخر من الرشاحة، واجرِ عليها إحدى التجارب التي أجريتها سابقاً للكشف عن الهالوجينات من تجربة الانصهار الصوديومي.

تجربة (3-8): الكشف عن الفوسفور

أ– مُقدَّمة نظريَّة: يجري الكشف عن الفوسفور العضوي بأكسدته إلى حمض الفوسفور أو الفوسفات، ثمَّ ترسيب شاردة الفوسفات على شكل راسب ذي لون أصفر من فوسفو موليبدات الأمونيوم. عند الكشف عن الفوسفور، فإننا نُميِّز بين حالتين هما:

1- الحالة الأولى: عندما تكون المادَّة العضويَّة غير طيَّارة يجري مزج المادَّة العضويَّة مع نترات البوتاسيوم KNO_3 وكربونات الصوديوم Na_2CO_3 في

بوتقة، ثمَّ يُسخَّن المزيج بشدَّة. تعمل كربونات الصوديوم هنا على تخفيض درجة انصهار المزيج وتساعد على تفكُّك المادَّة؛ وعندها يتأكسد الفوسفور بنترات البوتاسيوم إلى الفوسفات تبعاً للمعادلة الآتية:

$$P + 3KNO_3 \rightarrow K_3PO_4 + 2NO_2 + NO$$

بعد تبريد الناتج وحلِّه بالماء المقطَّر يُعالج بحمض الآزوت، ثمَّ يُعالَج بالكاشف الموليبديني (محلول موليبدات الأمونيوم في حمض الآزوت). فإذا تشكَّل راسب أصفر بلوري، دلَّ ذلك على وجود الفوسفور، وفق المعادلات الآتية:

$$K_3PO_4 + HNO_3 \rightarrow H_3PO_4$$

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)MoO_4 + 21HNO_3 \rightarrow (NH_4)_3(MoO_3)_{12}PO_4 + 21NH_4NO + 12H_2O$$

2- الحالة الثانية: عندما تكون المادَّة العضويَّة طيَّارة، وتحتوي على الزرنيخ يجب عندئذٍ التخلُّص منه قبل البدء بإجراء التجربة؛ وذلك من أجل تجنُّب تشكُّل راسب الزرنيخات.

تجربة (3-9): الكشف عن الزرنيخ

أ– المبدأ النظري: يجري الكشف عن الزرنيخ بأكسدته إلى الزرنيخ العنصري أو إلى الزرنيخات؛ فمثلاً إذا صهرنا المادَّة العضويَّة الحاوية على الزرنيخ بتسخينها بشدَّة بوجود نترات البوتاسيوم KNO_3، فإنَّ الزرنيخ يتحوَّل إلى زرنيخات قلويَّة هي زرنيخات البوتاسيوم K_3AsO_4 وفق المعادلة الآتية:

$$AS + 3KNO_3 \rightarrow K_3ASO_4 + 2NO_2 + NO$$

يُعطي محلول الزرنيخات بعد تعديله بحمض الآزوت، ومعالجته بمحلول نترات الفضَّة راسباً أحمر قرميدياً من زرنيخات الفضَّة تبعاً للمعادلتين الآتيتين:

$$K_3AsO_4 + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4$$

$$H_3AsO_4 + AgNO \rightarrow Ag_3ASO_4\downarrow$$

ب- الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، بوتقة، كأس، مادَّة عضويَّة حاوية على الزرنيخ، كربونات الصوديوم، حمض الآزوت، نترات الفضَّة نترات البوتاسيوم.

ج- الإجراء التجريبي: اخلط غرامين من المادَّة العضويَّة مع غرامين من نترات البوتاسيوم وغرامين من كربونات الصوديوم في بوتقة، وسخِّن بشدَّة. تعمل كربونات الصوديوم على تخفيض درجة انصهار الخليط، وتساعد على تفكُّك المادَّة، فتؤكسِد نتراتُ البوتاسيوم الزرنيخَ الذي يتحوَّل إلى الزرنيخات. برِّد وانقل الناتج إلى كأس وعالج بالماء المقطَّر، ثمَّ رشِّح. ضع سنتيمتراً مكعباً واحداً من الرشاحة الحمضيَّة في أنبوب اختبار، وأضِف إليها نصف سنتيمتر مكعب من محلول نترات الفضَّة (1%). إذا تشكَّل راسب أحمر قرميدي، فإنَّ ذلك يدلُّ على وجود الزرنيخ في المادَّة العضويَّة المدروسة.



الفصل الرابع

الكشف عن الوظيفة الألدهيديَّة



الكشف عن الوظيفة الألدهيديَّة

4-1- مُقدَّمة عامَّة

الألدهيدات هي مُركَّبات عضويَّة تحتوي على الزمرة الكربونيليَّة $>C=O$

حيث ترتبط هذه الزمرة في الألدهيدات باستثناء أبسطها (ألدهيد النمل) مع ذرَّة هيدروجين وجذر عضوي:

$$\begin{matrix}(Ar)R \diagdown \\ \quad\quad C = O \\ H \diagup\end{matrix}$$

أي إنها مُشتقَّات من الفحوم الهيدروجينيَّة جرى فيها استبدال زمرة الكربونيل $C=O$ **بالزمرة** CH_2**. كما أنها تُعرَف بالمركَّبات الكربونيليَّة. تُعَدُّ زمرة الكربونيل واحدةً من أهمِّ الزمر الوظيفيَّة في الكيمياء العضويَّة، إذ يُغيِّر دخولها في جزيء عضوي فعاليَّة باقي الجزيء تغييراً عميقاً. غالباً ما تُسمَّى الألدهيدات بالأسماء الشائعة للحموض الكربوكسيليَّة الموافقة التي تحتوي**

على العدد نفسه من ذرَّات الكربون بعد وضع كلمة ألدهيد بدلاً من كلمة حمض (مثل ألدهيد النمل، ألدهيد الخل، ألدهيد البروبيون، الخ). أما أسماؤها تبعاً للطريقة الدوليَّة أي وفق قواعد الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقيَّة IUPAC، فتُشتَقُّ من اسم الفحم الهيدروجيني الموافق مع إعطائه النهاية (آل). تُرقَّم السلسلة الأساسيَّة بدءاً من كربون الزمرة الوظيفيَّة في الألدهيدات؛ لذلك لا يُحدَّد موقع هذه الزمرة في اسم الألدهيد، علماً أنَّ الألدهيدات العطريَّة قد عُرِفت بأسماء شائعة، مثل البنز ألدهيد والتوليل ألدهيد،... الخ، وقد عرضنا في نهاية الفصل بعض أسماء الألدهيدات.

4-2- اختبارات الكشف عن الوظيفة الألدهيديَّة

يعتمد الكشف عن الوظيفة الألدهيديَّة على الخواص الآتية:

أ– الخواص المرجِعة التي تُظهِرها المركَّبات الحاوية على هذه الوظيفة تجاه كلٍّ من كاشف تولانز ومحلول فهلنغ.

ب– تلوين كاشف شيف.

تجربة (4-1): إرجاع كاشف تولانز Tollen's Reagent

أ– مُقدَّمة نظريَّة: يقوم الألدهيد بإرجاع كاشف تولانز، مُتأكسِداً بدوره إلى الحمض الكربوكسيلي الموافق، ومُرسِّباً معدن الفضَّة على شكل مرآة فضيَّة لمَّاعة، وفق المعادلة الآتية:

$$2Ag(NH_3)_2OH + R\text{-}CHO \rightarrow$$

كاشف تولنز   ألدهيد

$$RCOONH_4 + 2Ag\downarrow + H_2O + 2NH_3$$

تقوم مجموعة الكربونيل النشيطة في هذا التفاعل بإرجاع شاردة الفضَّة النشادريَّة التي تكون على شكل مُعقَّد $Ag(NH_3^+)_2$، مُحوِّلةً إياها إلى الفضَّة بشكلها المعدني (مرآة فضيَّة) تظهرعلى جدران الأنبوب.

ب- الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار نظيفة، مصباح بنزن، حمَّام مائي، مُركَّبات عضويَّة تحتوي على زمر وظيفيَّة ألدهيديَّة (فورم ألدهيد، أسيت ألدهيد، بنز ألدهيد، غلوكوز).

ج- الإجراء التجريبي:

1- تحضير كاشف تولانز: يُوزن 30 غراماً من نترات الفضة $AgNO_3$، ويُحَلُّ في 30 سنتيمتر مكعب من الماء المقطَّر (المحلول A). كما يُوزَن 20 غراماً من هيدروكسيد الصوديوم NaOH، ويُحَلُّ في 300 سنتيمتر مكعب من الماء المقطَّر (المحلول B). يُخلَط المحلول (A) مع المحلول (B) فقط عندما نريد استعمال الكاشف، ثمَّ يُضاف هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH قطرةً بعد قطرة حتى الانحلال التام لأوكسيد الفضَّة المتشكِّل في البداية.

ملاحظة مُهمَّة : يجب عدم تسخين الكاشف وعدم خلط المحلول (A) مع المحلول (B) إلا عند إجراء التجربة؛ لذلك ينبغي تحضير الكميَّة اللازمة فقط من هذا الكاشف.

2- طريقة العمل: ضع في أنبوب اختبار سنتيمترين مكعبين ($2cm^3$) من كاشف تولانز، وأضِف إليهما بضع قطرات من المادَّة العضويَّة الحاوية على الزمرة الألدهيديَّة CHO- (فورم ألدهيد، أسيت ألدهيد، بنز ألدهيد،

غلوكوز). سخِّن الأنبوب بلطف دون الوصول إلى درجة الغليان ولاحظ تشكُّل مرآة معدنيَّة فضيَّة لـمَّاعة على جدران الأنبوب؛ وهذا دليل وجود الزمرة الوظيفيَّة. سجِّل ملاحظاتك في دفتر العملي.

ملاحظة: يجب أن يكون أنبوب الاختبار المستخدَم في التجربة نظيفاً جداً.

تجربة (2-4): إرجاع كاشف فهلنغ Fehling reagent

أ– مُقدَّمة نظريَّة: تُرجِع الألدهيدات شاردة النحاس ثنائية التكافؤ Cu^{+2} إلى شاردة النحاسي Cu^{+} أحادية التكافؤ، التي تترسَّب على شكل أوكسيد النحاسي Cu_2O ذي اللون الأحمر الآجري. يقوم ملح طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم (ملح روشل) Rochelle salt بدور المانع لترسيب أوكسيد النحاس CuO ذي اللون الأسود؛ وذلك بربط شوارد النحاس مُشكِّلاً مُعقَّداً ذا لون أزرق. يمكن توضيح ذلك بالمعادلتين الآتيتين:

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

```
   [ COOK      H     COOK ]
   [ |               |    ]
   [ CH-O     :O:    |    ]
   [ |     CU        CH   ]        O                                COOK
 2 [ |               |    ]  + R - C + 2H2O ⟶ R-C=O + CU2O↓ + 4    |
   [ CH-O:         O-CH   ]        H              OH                CHO
   [ |     H         |    ]                                         |
   [ COONA         COONA  ]                                         CHO
                                                                    |
                                                                    COOK
```

ب– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، مصباح بنزن، حمَّام مائي، مُركَّبات عضويَّة حاوية على زمر وظيفيَّة ألدهيديَّة، كاشف فهلنغ.

ج– الإجراء التجريبي:

1- تحضير كاشف فهلنغ: يتألَّف كاشف فهلنغ من محلولين، هما:

المحلول A: يُذاب **3.46** غرام من كبريتات النحاس $CuSO_4$ في **50** سنتمتراً مُكعباً من الماء المقطَّر.

المحلول B: يُذاب **17.3** غرام من ملح طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم، و **7** غرامات من هيدروكسيد الصوديوم في **50** سنتيمتراً مكعباً من الماء المقطَّر.

يُمزَج المحلولان مع بعضهما عند إجراء التجربة وبنسب مُتساوية.

2- طريقة العمل: ضع في أنبوب اختبار نحو سنتيمترين مكعبين ($2cm^3$) من المركَّب الألدهيدي، وأضِف إليهما نحو سنتيمترين مكعبين من محلول فهلنغ. سخِّن في حمَّام مائي ولاحظ خلال ذلك اختفاء اللون الأزرق وتشكُّل راسب أصفر برتقالي ينقلب إلى اللون الأحمر الآجري، وهو أكسيدالنحاسي.

ملاحظة مُهمَّة: يكون هذا التفاعل سلبيَّاً مع الألدهيدات العطريَّة.

تجربة (3-4): تلوين كاشف شيف Schiff's reagent

أ– المبدأ النظري: تُعطي الألدهيدات مع كاشف شيف مُعقَّداً ذا لون أحمر قرمزي جميل، تبعاً للمعادلة الأتية:

RCHO + Schiff's reagent ↓ لون أحمر قرمزي

ألدهيد (الفوكسين SO_2+) أو صباغ (الفوكسين S+ ومُعقَّد ألدهيدي)

يختفي هذا اللون بسرعة بفعل بعض الحموض المعدنيَّة باستثناء ناتج التفاعل مع الفورم ألدهيد الذي يحتفظ بلونه بوجود هذه الحموض.

ب– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، مُركَّب ألدهيدي، محلول شيف عديم اللون.

ج– الإجراء التجريبي: ضع آثاراً من المركَّب الألدهيدي في سنتيمتر مكعب واحد من محلول شيف عديم اللون، ولاحظ ظهور لون أحمر قرمزي يزداد وضوحاً إذا تُرِك يرقد مُدَّةً طويلة من الزمن؛ وهذا دليل وجود الألدهيد.

ملاحظات:

1- إنَّ كاشف شيف حسَّاس جداً لدرجة أنَّ آثاراً من الألدهيد الموجود في الغول المطلق تكفي بصورة عامَّة لتلوينه.

2- تُلوِّن القلويات والأملاح القلويَّة للحموض العضويَّة والمعدنيَّة الضعيفة محلول الكاشف باللون الأحمر، نتيجةً لاتحادها مع ثنائي أوكسيد الكبريت الموجود في المحلول؛ لذلك يجب الانتباه إلى هذه الناحية.

3- يتلوَّن سائل كاشف شيف باللون الأحمر عند تسخينه؛ وذلك نتيجةً لتطاير ثنائي أوكسيد الكبريت SO_2؛ لذلك يجب عدم تسخين سائل شيف إطلاقاً.

4- إنَّ إضافة الحموض المعدنيَّة تُضعِف من حساسيَّة الكاشف.

تجربة (4-4): تأثير المؤكسِدات العاديَّة

أ– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، مُركَّبات ألدهيديَّة، مزيج كرومي مؤلَّف من حمض الكروم وحمض الكبريت.

ب– الإجراء التجريبي: ضع في أنبوب اختبار سنتيمتراً مكعباً واحداً من الماء، وأضِف إليه عدَّة قطرات من المركَّب الألدهيدي، ثمَّ أضِف إلى المحلول الناتج سنتيمتراً مكعباً واحداً من مزيج كرومي مُؤلَّف من محلول حمض الكروم وحمض الكبريت. رُجَّ المزيج ولاحظ اختفاء اللون البرتقالي للكاشف وتشكُّل راسب أخضر مُزرَقّ خلال أقلَّ من دقيقة واحدة. سجِّل ملاحظاتك.

تجربة (4-5): تفاعل β- النفتول مع الفورم ألدهيد والأسيت ألدهيد

أ– مُقدَّمة نظريَّة: يُعطي β- النفتول مع الفورم ألدهيد H-CHO في وسط حمضي راسباً بلورياً من الميتيلين ثنائي β- النفتول الذي ينصهر في درجة حرارة مُساوية 188ْ سلسيوس، ويتحلَّل نتيجةً لذلك، وفقاً للمعادلة الآتية:

$$\mathbf{H\text{-}CHO \quad + \quad 2C_{10}H_7\text{-}OH \rightarrow}$$

(فورم ألدهيد)　　　　(β- النفتول)

$$\mathbf{HO\text{-}C_{10}H_6\text{-}CH_2\text{-}C_{10}H_6OH + H_2O}$$

(ميتلين ثنائي β- النفتول)

كما يُعطي مع الأسيت ألدهيد CH_3-CHO في وسط حمضي أيضاً راسباً بلورياً أبيض من الإيتيليدين ثنائي β- النفتول الذي ينصهر في درجة الحرارة 172-173ْ سلسيوس.

ب– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، مصباح بنزن، حمَّام مائي، β- نفتول، فورم ألدهيد، أسيت ألدهيد، غول إيتيلي، حمض كلور الماء المركَّز، حمض الخلِّ الثلجي.

ج– الإجراء التجريبي:

1- التفاعل مع الفورم ألدهيد: ضع في أنبوب اختبار ثلاث قطرات من الفورمالين (محلول الفورم ألدهيد) وثلاثة سنتيمترات مكعبة ($3cm^3$) من الغول الإيتيلي (50%)، 0.05 غرام من β- النفتول، ونحوَ خمس قطرات من حمض كلور الماء المركَّز. سخِّن المزيج ببطء حتى الغليان، ولاحظ تشكُّل

راسب بلوري إبري الشكل، ينصهر ناتجُ بَلْوَرته في الغول الإيتيلي الممدَّد في الدرجة 188ْ سلسيوس ويتحلَّل؛ وهذا دليل وجود الفورم ألدهيد. سجِّل ملاحظاتك في دفتر عملي الكيمياء العضويَّة الخاص بك.

2- التفاعل مع الأسيت ألدهيد: أذِبْ في أنبوب اختبار 0.2 غرام من β- النفتول في سنتيمترين مكعبين ($2cm^3$) من حمض الخلِّ الثلجي الحاوي على قطرتين من محلول كلور الماء المركَّز، ثمَّ أضِف إلى المزيج قطرتين من محلول مُركَّز من محلول الأسيت ألدهيد (50%). رُجَّ المزيج جيداً، وسخِّنه مدَّة خمس دقائق في الدرجة 60ْ سلسيوس، ثمَّ اغلِ المزيج. برِّد بعد ذلك وُرجَّ السائل جيِّداً وأضِف قطرة من الغول الإيتيلي الممدَّد (50%)، ثمَّ رُجَّ الأنبوب ثانيةً، ولاحظ تكوُّن راسب أبيض يتبلور في الغول الإيتيلي وينصهر في الدرجة 172-173ْ سلسيوس؛ وهذا دليل وجود الأسيت ألدهيد.

سجِّل ملاحظاتك في الدفتر الخاص بعملي الكيمياء العضويَّة.

تجربة (4-6): التفاعل مع 2،4- ثنائي نتروفينيل هيدرازين

أ– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، حامل أنابيب اختبار، محلول كلورهيدرات 2،4- ثنائي نتروفينيل هيدرازين في الماء، محلول الفورم ألدهيد، محلول أسيت ألدهيد، محلول بنز ألدهيد، محلول الإيتانول في الماء (20%).

ب– الإجراء التجريبي: ضع في ثلاثة أنابيب اختبار سنتيمتراً مكعباً واحداً من محلول كلورهيدرات 2،4- ثنائي نتروفينيل هيدرازين في الماء، وأضِف إلى الأنبوب الأول سنتيمتراً مكعباً واحداً من محلول الفورم ألدهيد، وإلى الأنبوب

الثاني سنتيمتراً مكعباً واحداً من الأسيت ألدهيد، وإلى الأنبوب الثالث سنتيمتراً مكعباً واحداً أيضاً من البنز ألدهيد. رُجَّ الأنابيب الثلاثة واتركها مدَّةً من الزمن في حامل أنابيب الاختبار، ولاحِظ ظهور راسب أصفر اللون في كلٍّ من هذه الأنابيب؛ وهذا دليل وجود الزمرة الكربونيليَّة في جزيئات هذه المركَّبات. رشِّح الراسب واغسله بسنتيمترين مكعبين من محلول الإيتانول في الماء تركيزه (20%). قمْ ببلوَرة الناتج من الغول. تتفاعل الألدهيدات بسهولة مع النشادر NH_3 ومُشتقَّاته المختلفة، مُعطيةً مُنتجات صلبة بلوريَّة تتميَّز باحتوائها على الرابطة -C=N-.

ملاحظة: لا بدَّ من الإشارة هنا إلى أنه شاع استخدام 2،4- ثنائي نتروفينيل هيدرازين؛ وخاصةً ملحه مع حمض كلور الماء؛ أي كلورهيدرات 2،4- ثنائي نتروفينيل هيدرازين، نظراً لانحلاله الجيِّد في الماء خلافاً للمركَّب نفسه؛ الأمر الذي يُمكِّننا من إجراء التفاعل في وسط مُتجانس فتزداد سرعته بصورة ملحوظة. يُعَدُّ هذا التفاعل أحدَ أفضل التفاعلات المستخدَمة للكشف عن الزمرة الكربونيليَّة، حيث يؤدِّي إلى تشكُّل راسب أصفر اللون أو برتقالي اللون من 2،4- ثنائي نتروفينيل هيدرازون المركَّب الكربونيلي؛ ويُفصَل الراسب ويُنقَّى بالبَلوَرة المتكرِّرة ويُفكَّك بفعل الحموض المعدنيَّة الممدَّدة؛ ما يسمح باستخدام هذا التفاعل في فصل المركَّبات المدروسة وتنقيتها.

تجربة (4-7): أكسدة البنز ألدهيد بأوكسجين الهواء

أ– الأدوات والمواد اللازمة: زجاجة ساعة، بنز ألدهيد.

ب- الإجراء التجريبي: ضع قطرةً واحدةً من البنز ألدهيد في زجاجة ساعة، واتركها مُعرَّضةً للهواء. مع مرور الزمن تلاحظ تشكُّل بلورات حمض البنزوئيك فيها. تنحلُّ هذه البلورات بسهولة في القلويَّات وفي الماء الساخن، بينما لا تنحلُّ في الماء البارد. يتأكسد البنز ألدهيد بسهولة بأوكسجين الهواء، تبعاً للمعادلة الآتية:

$$C_6H_5CHO \xrightarrow[\text{هواء}]{O_2} C_6H_5COOH$$

بعض الألدهيدات مع أسمائها العلميَّة والشائعة

الاسم الشائع	الاسم العلمي	الصيغة المفصلة
فورم الدهيد	ميتانال	$H-C(=O)-H$
الدهيد الخل	ايتانال	$H_3C-C(=O)-H$
الدهيد البروبيل	بروبانال	$H_3C-CH_2-C(=O)-H$
الدهيد الزبدة	بوتانال	$H_3C-CH_2-CH_2-C(=O)-H$
ايزو بوتيل الدهيد	2-ميتيل بروبانال	$H_3C-CH(CH_3)-CH_2-C(=O)-H$
الدهيد الكروتون	ال بو2ن	$H_3C-CH=CH-C(=O)-H$
فينيل أسيت الدهيد	فينيل ايتانال	$C_6H_5-CH_2-C(=O)-H$
الدهيدالبنزوئيك (بنزالدهيد)	فورميل البنزن	$C_6H_5-C(=O)-H$



الفصل الخامس

الكشف عن الوظيفة الغوليَّة



الكشف عن الوظيفة الغوليَّة

1-5- مُقدَّمة عامَّة

تُعَدُّ الأغوال مُنتجات استبدال زمرة هيدروكسيليَّة (OH) واحدة أو أكثر بعدد مُماثل من ذرَّات الهيدروجين في الفحوم الهيدروجينيَّة الأليفاتيَّة. نُميِّز بين أغوال أحاديَّة، ثنائيَّة، ثلاثيَّة ومُتعدِّدة الوظيفة؛ وقد تكون مُشبَعة أو غير مُشبَعة. تُصنَّف الأغوال الأحاديَّة بدورها بحسب نوع ذرَّة الكربون التي ترتبط بها زمرة الهيدروكسيل في أغوال أوليَّة يرتبط فيها الهيدروكسيل بذرَّة كربون أوليَّة $R\text{-}CH_2OH$، وأغوال ثانويَّة يرتبط فيها الهيدروكسيل بذرَّة كربون ثانويَّة $R_2\text{-}CH_2OH$ وأغوال ثالثيَّة يرتبط فيها الهيدروكسيل بذرَّة كربون ثالثيَّة $R_3\text{-}CH_2OH$. إنَّ أبسط الأغوال الأحاديَّة هو الميتانول CH_3OH يليه الإيتانول CH_3CH_2OH؛ ومن هذه المركَّبات نذكر الغول الأليلي $CH_2{=}CH\text{-}CH_2OH$ والغول البنزيلي $C_6H_5CH_2OH$. أمَّا الأغوال الثانويَّة فنذكر منها الإيتيلين غليكول $CH_2OH\text{-}CH_2OH$، وأوَّل الأغوال الثالثيَّة هو الغليسيرين $CH_2OH\text{-}CHOHCH_2OH$. ينحلُّ الميتانول والإيتانول والإيتيلين غليكول والغليسيرين في الماء بكلِّ النسب. يمتلك الميتانول والإيتانول رائحة غوليَّة مُميَّزة، بينما يتمتَّع كلٌّ من الإيتيلين غليكول والغليسيرين والمركَّبات المشابهة بمذاق حلو. تدخل الوظيفة الغوليَّة في تفاعلات تبادل هيدروجين الهيدروكسيل تشمل الخاصيَّات الحمضيَّة وفصم الرابطة كربون– هيدروكسيل (C-OH)؛ ويتضمَّن تفاعلات تبادل وحذف نكلوفيليَّة. يُعَدُّ بعضها تفاعلات مُميِّزة للوظيفة الغوليَّة بصورة

عامَّة أو تخصُّ أفرادها المختلفة. تُعرَف الحدود البسيطة من الأغوال بأسماء شائعة تنشأ بإضافة كلمة غول إلى الاسم الشائع للجذر الفحمي الهيدروجيني. أما بحسب قواعد الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقيَّة **IUPAC** فتُشتَقُّ أسماء الأغوال من اسم الفحم الهيدروجيني بعد إضافة النهاية (أول). أمَّا مكان الهيدروكسيل فيُحدَّد برقم ذرَّة الكربون، وتُرقَّم السلسلة الكربونيَّة بالتتابع الذي يجعل الزمرة الغوليَّة أقرب إلى بداية الترقيم.

تتَّصف مُعظم الأغوال بأهميَّة تجاريَّة خاصَّة، حيث يمكن استعمالها كمُحِلات أو كواشف كيميائيَّة في تحضير بعض المواد الكيميائيَّة، وفي تركيب بعض المواد الصيدلانيَّة. كما أنَّ الأغوال تتَّصف بخواص سامَّة؛ على الرغم من استعمالاتها الواسعة، فمثلاً إنَّ أبخرة الميتانول ذات خواص سامَّة ضعيفة تؤدِّي إلى إصابة الإنسان بفقدان البصر؛ وقد تؤدِّي إلى الموت في الحالات التي يتعرَّض فيها الإنسان لهذه الأبخرة. كذلك يُعَدُّ الإيتيلين غليكول والبروبيلين غليكول من المواد السامَّة أيضاً.

5-2- اختبارات الكشف عن الأغوال

تجربة (5-1): التفاعل مع الصوديوم المعدني، وتشكُّل الغولات

أ– مُقدَّمة نظريَّة: تتفاعل الأغوال مع الصوديوم المعدني؛ مُعطيةً غولات الصوديوم مع انطلاق الهيدروجين، وفق المعادلة الآتية:

$$C_2H_5OH + Na \rightarrow C_2H_5ONa + H$$

$$H + H \rightarrow H_2\uparrow$$

تتفكَّك الغولات بفعل الماء؛ مُشكِّلةً الغول من جديد، إضافةً إلى الصود الكاوي **NaOH** وفق المعادلة الآتية:

$$C_2H_5ONa + HOH \rightarrow C_2H_5OH + NaOH$$

ب– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار جافَّة تماماً، ملاقط أنابيب اختبار، حامل أنابيب الاختبار، أغوال مُختلفة، صوديوم معدني.

ج– الإجراء التجريبي: ضع حوالى نصف سنتيمتر مكعب ($0.5cm^3$) من الغول في أنبوب اختبار، وأضِف إليه قطعة صغيرة بحجم حبَّة القمح من الصوديوم المعدني. أغلِق الأنبوب بوساطة الاصبع؛ ولاحظ بدء انطلاق فقاعات غاز الهيدروجين فوراً وبغزارة. تتوقَّف هذه الفقاعات عند انتهاء التفاعل. قرِّب من فوهة أنبوب الاختبار عود ثقاب مُشتعِلاً، وارفع اصبعك ولاحظ اشتعال الهيدروجين على شكل حلقة صغيرة زرقاء اللون؛ مع سماع طرطقة خفيفة مُميَّزة. حُلَّ الراسب الأبيض من غولات الصوديوم المتبقِّي على قعر أنبوب الاختبار بإضافة 2-3 قطرات من الماء. لاحِظ ظهور ومضة ضعيفة مع انفجار خافت الصوت عند وجود زيادة من معدن الصوديوم غير المتفاعل؛ لذلك يجب تجنُّب استعمال القطع الكبيرة من الصوديوم. عند الانحلال التام أضِف قطرة من الفينول فتالئين، فيتلوَّن المحلول باللون الأحمر؛ وهذا دليل قلويَّة الوسط، الذي تُبيِّنه المعادلات المذكورة سابقاً. تتغيَّر سرعة هذه التفاعلات بحسب طبيعة الغول، وفقاً للترتيب الآتي:

$$R\text{-}CH_2OH > R_2CHOH > R\text{-}R_3COH$$

تجربة (2-5): تفاعل الكزانتوجين Xanthogen Raction

أ– مُقدَّمة نظريَّة: يُعَدُّ تفاعل الكزانتوجين التفاعلَ النوعيَّ للكشف عن الوظيفة الغوليَّة بصورة عامَّة. يتميَّز هذا الاختبار بحساسيَّة عالية جداً، ويقوم على تشكُّل كزانتوجينات النحاس **cupric xanthogenate**، ذات اللون البني

عند تفاعل الأغوال مع ثنائي كبريت الكربون CS_2 في وسط قلوي (KOH)، وفقاً للمعادلتين الآتيتين:

$$R-OH + CS_2 + KOH \longrightarrow R-O-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SK + H_2O$$

مويساتوبلا تانيجوتنازك

$$4RO-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SK + 2CuSO_4 \longrightarrow 2RO-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-SCu + \left(RO-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S\right)_2 + 2K_2SO_4$$

ب– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار جافَّة، كبريت الكربون، هيدروكسيد البوتاسيوم الصلب، محلول كبريتات النحاس، أغوال مُختلفة.

جـ– الإجراء التجريبي: ضع في أنبوب اختبار حوالى سنتيمتر مكعب واحد من الغول، وأضِف إليه ثنائي كبريت الكربون CS_2، وقطعة من هيدروكسيد الصلب KOH. سخِّن المزيج وأضِف إليه محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$، ولاحظ اختفاء اللون الأزرق وظهور لون بني فاتح هو لون كزانتوجينات النحاس؛ وهذا يدلُّ على وجود الغول في المادَّة المدروسة.

ملاحظة : إذا لم يختفِ اللون؛ أي إذا لم يتشكَّل مُركَّب كزانتوجينات النحاس، فإنَّ المادَّة العضويَّة المدروسة لا تحتوي على أيَّة مُركَّبات غوليَّة.

تجربة (3-5): التفاعل مع حمض كلور الماء بوجود كاشف لوكاس

أ– مُقدَّمة نظريَّة: يُستعمَل هذا التفاعل للتفريق بين الأغوال الأوليَّة والثانويَّة والثالثيَّة، حيث يمكننا الاستفادة من اختلاف سرعة تفاعل الزمر الهيدروكسيليَّة مع محلول كلوريد التوتياء $ZnCl_2$ في محلول حمض كلور الماء المركَّز، وفق المعادلة الآتية:

$$R\text{-}OH + HCl \xrightarrow{ZnCl} R\text{-}Cl + H_2O$$

تتفاعل الأغوال الثالثيَّة بسرعة كبيرة مع هذا الكاشف؛ مُعطيةً هالوجين الألكيل. أما الأغوال الأوليَّة فتتفاعل عند التسخين، وتشغل الأغوال الثانويَّة مكاناً وسطاً بينها؛ وتُعَدُّ لحظة ظهور العكر بداية التفاعل.

ب- الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار جافة، حامل أنابيب، مِلقط أنابيب، حمَّام مائي، محلول كلوريد التوتياء في حمض كلور الماء وغول أولي، غول ثانوي، غول ثالثي.

●- تحضير محلول كلوريد التوتياء في حمض كلور الماء:

يُحَلُّ 110 غرام من كلوريد التوتياء اللامائي $ZnCl_2$ في 100 سنتيمتر مكعب ($100cm^3$) من حمض كلور الماء المركَّز HCl بعد التبريد.

ج- الإجراء التجريبي: خذ ثلاثة أنابيب جافة، وأضِف إلى كلِّ أنبوب حوالى سنتيمتر مكعب واحد ($1cm^3$) من محلول كلوريد التوتياء في حمض كلور الماء. أضِف إلى الأنبوب الأول أربع قطرات من الغول الأولي، وإلى الأنبوب الثاني أربع قطرات من الغول الثانوي، وإلى الأنبوب الثالث أربع قطرات من الغول الثالثي. رُجَّ الأنابيب الثلاثة بقوة، واتركها في حمَّام مائي عند درجة الحرارة 25-30° سلسيوس. سجِّل زمن التعكُّر في كلِّ أنبوب. يشير تعكُّر مزيج التفاعل بسرعة خلال دقيقتين تقريباً إلى أنَّ الغول المدروس هو غول ثالثي، أمَّا إذا احتاج ظهور العكر إلى مُدَّة 5-10 دقائق فإنَّ الغول المدروس هو غول ثانوي، في حين أنَّ عدم ظهور العكر بمرور عشر دقائق يدلُّ على أنَّ

الغول المدروس هو غول أولي. سجِّل ملاحظاتك في دفتر العملي الخاص بك.

ملاحظة: يمكن التمييز بين الأغوال الثالثيَّة والثانويَّة بتفاعلها مع حمض كلور الماء المركَّز فقط دون وجود كلوريد الزنك، حيث تتفاعل الأغوال الثالثيَّة خلال 3-5 دقائق، بينما لا تتفاعل الأغوال الثانويَّة. تشبه الأغوال الأليليَّة والبنزيليَّة الأغوال الثالثيَّة من حيث سرعة التفاعل.

تجربة (4-5): الكشف عن الوظيفة الغوليَّة الأوليَّة $R\text{-}CH_2OH$

أ– مُقدَّمة نظريَّة: تؤدِّي الأكسدة اللطيفة للغول الأولي إلى تشكُّل الألدهيد الموافق، تبعاً للمعادلة الآتية:

$$\underset{\text{(غول أولي)}}{R\text{-}CH_2OH} + \underset{\text{(أوكسجين وليد)}}{O} \rightarrow \underset{\text{(ألدهيد)}}{RCHO} + \underset{\text{(ماء)}}{H_2O}$$

نبحث في نواتج الأكسدة عن الألدهيد بإرجاعه شوارد الفضَّة إلى معدن الفضَّة (راجع تفاعل تولانز).

ب– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، حامل أنابيب، مِلقط أنابيب، سدادة، أنبوب اختبار مع أنبوبة انطلاق، غول أولي (إيتانول)، ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$، حمض الكبريت المركَّز H_2SO_4، نترات الفضَّة النشادريَّة (كاشف تولانز).

ج– الإجراء التجريبي: خذ سنتيمترين مكعبين $(2cm^3)$ من الغول الأولي (إيتانول) في أنبوب اختبار، وأضِف إليهما حوالى غرام واحد $(1g)$ من مسحوق ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$، ثمَّ صبَّ بحذر سنتيمتراً

مكعباً واحداً ($1cm^3$) من حمض الكبريت المركَّز H_2SO_4. جهِّز أنبوب الاختبار بسدادة وأنبوبة انطلاق، واغمس طرف أنبوب الانطلاق في محلول نترات الفضَّة النشادرية (كاشف تولنز) الموجود في أنبوب آخر. سخِّن أنبوب الاختبار، بحيث يتشكَّل نحو سنتيمتر مكعب واحد من الألدهيد، ويتقطَّر إلى أنبوب نترات الفضَّة النشادرية. انزع أنبوب نترات الفضَّة النشادريَّة، وسخِّن بلطف دون الوصول إلى الغليان، فتتشكَّل مرآة فضيَّة؛ وهذا دليل وجود الألدهيد الناتج عن أكسدة الغول المدروس.

سجِّل ملاحظاتك في دفتر العملي.

ملاحظة : قد لا نحتاج إلى تسخين الأنبوب الحاوي على نترات الفضَّة النشادريَّة (كاشف تولانز) كي تتشكَّل المرآة الفضيَّة، لأنَّ الألدهيد المقطَّر يصل وهو في درجة حرارة كافية لإرجاع الفضَّة.

تجربة (5-5): تشكُّل الإستر بتفاعل الغول الأولي مع حمض الخلِّ

أ– مُقدَّمة نظريَّة: يتفاعل الغول الأولي (الإيتانول مثلاً) مع الحموض الضعيفة كحمض الخلِّ بصورة بطيئة جداً؛ ولكن يمكن تنشيط وتسريع هذا التفاعل بوجود الحموض المعدنيَّة كحمض الكبريت المركَّز الذي يقوم بدور الوسيط؛ مُعطياً الإستر الموافق. فإذا استخدمنا الإيتانول مثلاً، فإنَّه يتشكَّل إستر خلات الإيتيل $CH_3COOC_2O_5$ المعروفة برائحتها الخاصَّة التي تشبه رائحة التفاح؛ وفقاً لمعادلة التفاعل الآتية:

$$CH_3COOH+C_2H_5OH+H_2SO_4 \leftrightarrows CH_3COOC_2H_5 +H_2O$$

ب– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، حامل أنابيب، مِلقط أنابيب، ورق ترشيح، حمَّام مائي، إيتانول، حمض الخل الثلجي، حمض الكبريت المركَّز.

ج– الإجراء التجريبي: ضع قطرتين من الإيتانول في أنبوب اختبار، وضع فوقهما قطرة من حمض الخلِّ الثلجي، وقطرتين من حمض الكبريت المركَّز. سُدَّ الأنبوب بورقة ترشيح، وضعه في حمَّام مائي بدرجة الغليان بضعَ دقائق، ثمَّ برِّده بعد ذلك. فإذا انطلقت رائحة شبيهة برائحة التفَّاح، فإنَّ هذا يشير إلى تشكُّل إستر خلات الإيتيل.

3-5- الكشف عن الأغوال مُتعدِّدة الوظيفة

أ– مُقدَّمة نظريَّة: تحتوي هذه المركَّبات على زمرتي هيدروكسيل أو أكثر في سلاسلها الكربونيَّة، مع عدم إمكانيَّة ذرَّة الكربون في السلسلة من الارتباط بأكثر من زمرة OH؛ فالمركَّبات الموافقة تكون غير مُستقرَّة (رغم أنَّ مُشتقَّاتها معروفة وعزولة) وتفقد الماء، مُعطيةً الألدهيدات والكيتونات والحموض الكربوكسيليَّة الموافقة. تُبدي هذه المركَّبات مختلف خاصيَّات الوظيفة الغوليَّة؛ مع إمكانيَّة التفاعل بمشاركة زمرة هيدروكسيليَّة واحدة أو أكثر؛ فهي تتفاعل مع المعادن القلويَّة مُعطيةً غولات أحادية أو ثنائيَّة المعدن...الخ.

تتميَّز الأغوال مُتعدِّدة الهيدروكسيل بقدرتها على التفاعل مع هيدروكسيدات المعادن الثقيلة؛ كهيدروكسيد النحاس $Cu(OH)_2$ مثلاً في وسط قلوي، مُعطيةً مُركَّبات مُعقَّدة هي غولات هذه المعادن. وقد تكون تامَّة (تتشكَّل

بمشاركة جميع الزمر الهيدروكسيل)، أو غير تامَّة (تنشأ بمشاركة بعض الزمر). تتأكسد الأغوال مُتعدِّدة الوظيفة بالمؤكسِدات المختلفة؛ مع تشكُّل خلائط من المنتجَات مُعقَّدة التركيب. فالمركَّبات التي تحوي على الأقل زمرتي هيدروكسيل مُتجاورتين تتأكسد برباعي خلات الرصاص أو حمض اليود مع فصم الروابط كربون–كربون في سلاسلها. تفقد الأغوال مُتعدِّدة الوظيفة الماء، مُتحوِّلةً إلى الألكينات ومُشتقاتها.

تجربة (5-6): تفاعل الأغوال مُتعدِّدة الوظيفة مع هيدروكسيد النحاس

أ– مُقدَّمة نظريَّة: يظهر هيدروكسيد النحاس $Cu(OH)_2$ على شكل راسب هلامي أزرق اللون عند تفاعل كبريتات النحاس مع محلول هيدروكسيد الصوديوم، تبعاً للمعادلة الآتية:

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

يتفكَّك هيدروكسيد النحاس عند التسخين حتى الغليان في وسط قلوي. يمكن ملاحظة ذلك من خلال تشكُّل راسب ذي لون أسود من أوكسيد النحاس CuO، تبعاً للمعادلة الآتية:

$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$$

يُعطي هيدروكسيد النحاس مع الأغوال مُتعدِّدة الهيدروكسيل أملاحاً مُعقَّدة للنحاس (يُعطي الغليسرين غليسريدات النحاس) جيِّدة الانحلال في الماء؛ مُلوِّنةً إياه بلون أزرق (شديد الزرقة)؛ وهي خلافاً لهيدروكسيد النحاس (II) تكون ثابتة في الأوساط القلويَّة، فلا يؤدِّي غليانها إلى ترسُّب أوكسيد النحاس CuO ذي اللون الأسود.

ب- الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، مصباح بنزن، كبريتات النحاس، هيدروكسيد الصوديوم، غليسيرين.

ج- الإجراء التجريبي: ضع في أنبوب اختبار ثلاث قطرات من محلول كبريتات النحاس $CuSO_4$ ذي العيار (0.2N) نظامي، وثلاث قطرات من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH ذي العيار (2N) نظامي. رُجَّ الخليط فيظهر راسب هلامي أزرق اللون من هيدروكسيد النحاس. سخِّن على لهب مُباشِر حتى الغليان، ولاحظ توضُّع راسب أسود اللون من أوكسيد النحاس CuO كرِّر التجربة؛ ولكن قبل التسخين أضِف إلى أنبوب الاختبار قطرة واحدة من الغليسيرين. رُجَّ الأنبوب فينحلُّ الراسب ويظهر لون أزرق قاتم من غليسيريدات النحاس. سخِّن حتى الغليان وتأكَّد من ثباتها في المحاليل القلويَّة، وعدم تفكُّكها.

تجربة (5-7): تفاعل الأغوال مُتعدِّدة الوظيفة مع حمض البور

أ- المبدأ النظري: تتفاعل الأغوال مُتعدِّدة الهيدروكسيل مع حمض البور $B(OH)_3$، مُشكِّلةً إسترات البورات الحلقيَّة؛ وهي مُركَّبات ذات بنية مُعقَّدة، فيعطي الإتيلين غليكول حمض غليكول البور، أمَّا الغليسيرين فيشكِّل حمض غليسيرين البور وفقاً للمعادلتين الآتيتين:

تتميَّز هذه المركَّبات بأنها أشدُّ حموضةً من حمض البور ذاته.

ب- الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، مصباح بنزن، حمض البور، فينول فتالئين، غول مُتعدِّد الوظيفة.

ج- الإجراء التجريبي: أضِف إلى محلول حمض البور ذي التركيز **(1%)** كميَّة مُناسبة من الفينول فتالئين حتى يظهر اللون الأحمر جليَّاً واضحاً، ثمَّ أضِف إليه عدَّة قطرات من محلول الغول مُتعدِّد الوظيفة، ولاحظ اختفاء اللون الأحمر. سخِّن أنبوب الاختبار تسخيناً لطيفاً وراقب عودة اللون من جديد. برِّد فيختفي اللون ثانيةً. سجِّل ملاحظاتك في دفتر عملي الكيمياء العضويَّة.

تجربة (8-5): اختبار الأكرولين Acrolein Test

أ- المبدأ النظري: يمكن الكشف في هذه التجربة عن الغليسيرين **glycerine**؛ وذلك عن طريق تشكيل الأكرولين الذي ينتج عن تسخين الغليسيرين أو مُركَّباته مع كبريتات البوتاسيوم الحامضية، أو أية مادَّة نازعة للماء، حيث يؤدِّي ذلك إلى حذف جزيئتين من الماء وتشكيل مُركَّب ألدهيدي غير مُشبَع كريه الرائحة يُدعى الأكرولين **acrolein**، تبعاً للمعادلة الآتية:

$$CH_2(OH)-CH(OH)-CH_2(OH) \xrightarrow[-2\,H_2O]{KHSO_4} CH_2=CH-CHO \quad (\text{Acrolein})$$

ب– الإجراء التجريبي: خذ سنتيمتراً مكعباً واحداً $(1cm^3)$ من الغليسيرين، وأضِف إليه غرامين (2g) من ثنائي كبريتات البوتاسيوم $KHSO_4$، ثمَّ سخِّنْ الخليط الناتج بحذر على لهب ضعيف (أو على حمَّام مائي يغلي). تستطيع التعرُّف إلى الأكرولين المنطلِق من رائحته الحادَّة المميِّزة؛ كما يمكنك التعرُّف إليه بتقريب ورقة ترشيح مُبلَّلة بكاشف تولانز من فوهة أنبوب الاختبار، حيث تتشكَّل عليه نتيجةً لذلك حلقة سوداء. يمكن استخدام حمض الكبريت بدلاً من ثنائي كبريتات البوتاسيوم، كما يمكن إجراء التجربة باستخدام غليسيرين نقي؛ ويُصار إلى إجراء مقارنة النتائج مع الاختبار الموصوف.

تجربة (5-9): أكسدة الغليسيرين بماء البروم

أ– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، حامل أنابيب الاختبار، ملاقط خشبيَّة، حمَّام مائي، غليسيرين، ماء البروم، مُركَّب فينولي في الغول الإيتيلي، محلول بروم البوتاسيوم، حمض الكبريت المركَّز.

ب– الإجراء التجريبي: ضع قليلاً من المادَّة المدروسة في أنبوب اختبار يحتوي على عشرة سنتيمترات مكعبة $(10cm^3)$ من ماء البروم، وسخِّن في حمَّام مائي مُدَّة عشرين دقيقة. ارفع درجة حرارة المزيج حتى يبدأ بالغليان للتخلُّص من البروم الزائد. خذ نصف سنتيمتر مكعب $(0.5cm^3)$ من المحلول الناتج، وامزجه مع $(0.1cm^3)$ من محلول بروم البوتاسيوم KBr

(4%)، ومع ($0.1cm^3$) من محلول لمركَّب فينولي في الغول الإيتيلي بنسبة (1 إلى 28)، ثمَّ أضِف إلى المزيج ($2cm^3$) من حمض الكبريت المركَّز. لاحظ ظهور لون أزرق في حال كون المركَّب الفينولي هو حمض الساليسيليك، أو لون بنفسجي في حال كون المركَّب الفينولي هو حمض الغاليك. إنَّ ذلك يدلُّ على أنَّ المادَّة المدروسة هي الغليسيرين. يتأكسد الغليسيرين في الشروط المدروسة إلى ثنائي هيدروكسي الأسيتون الذي يُعطي مع الفينولات مُركَّبات مُلوَّنة تمكِّننا من التمييز بين المركَّبات الفينوليَّة من جهة، ومعرفة وجود الغليسيرين في المادَّة المدروسة من جهةٍ أخرى. توضِّح المعادلة الآتية تشكُّل ثنائي هيدروكسي الأسيتون:

$$\underset{OH}{H_2C}-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2} \xrightarrow{(O)} \underset{OH}{H_2C}-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{OH}{CH_2}$$

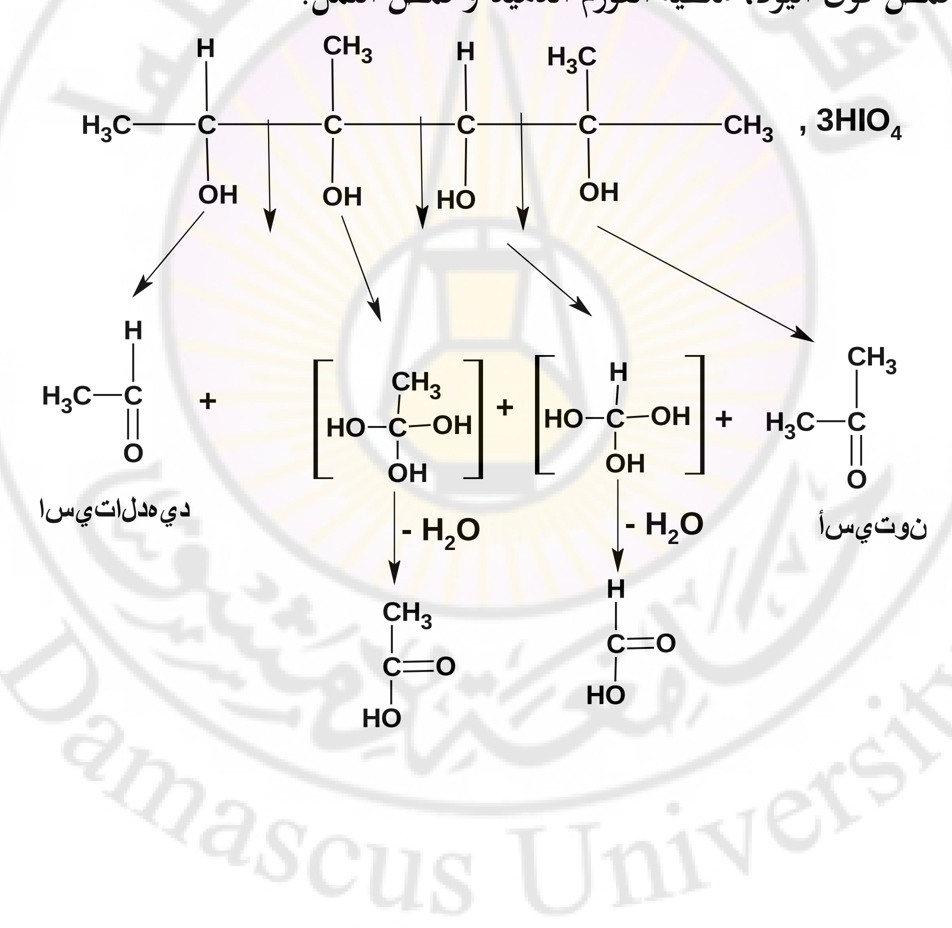
لوريسيلغلا   نوتيسألا يسكورديه يئانث

تجربة (5-10): الأكسدة بحمض فوق اليود

أ- الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، حامل أنابيب الاختبار، ملاقط خشبيَّة، محلول فوق يودات البوتاسيوم (5%)، محلول حمض الكبريت (1N)، محلول الغول مُتعدِّد الوظيفة (5%)، كاشف شيف، محلول مُشبَع لثنائي أوكسيد الكبريت SO_2.

ب- الإجراء التجريبي: امزج في أنبوب اختبار ثلاث قطرات من محلول محلول فوق يودات البوتاسيوم (5%) مع محلول الغول مُتعدِّد الوظيفة (5%)، وأضِف إلى الناتج قطرتين من محلول حمض الكبريت (1N). اترك

المزيج مُدَّة خمس دقائق، ثمَّ أضِف ثلاث قطرات من محلول مُشبَع لثنائي أوكسيد الكبريت SO_2 لإرجاع الكميَّة الزائدة من حمض اليود. أضِف بعد ذلك قطرة واحدة من كاشف شيف، ولاحظ ظهور اللون القرمزي بعد مرور مُدَّة من الزمن، دليل وجود غول مُتعدِّد الهيدروكسيل. تتأكسد الأغوال مُتعدِّدة الهيدروكسيل وكثير من السكريات (هيدرات الكربون) على البارد بزيادة من حمض فوق اليود، مُعطيةً الفورم ألدهيد وحمض النمل.





الفصل السادس

الكشف عن الفينولات والنفتولات



الكشف عن الفينولات والنفتولات

6-1- مُقدَّمة عامَّة

الفينولات مُركَّبات عطريَّة تحتوي على زمرة هيدروكسيليَّة واحدة أو أكثر مُرتبطة مباشرةً بالنواة العطريَّة، أما النفتولات فتتوضَّع الزمرة الهيدروكسيليَّة فيها في أحد الموقعين أو في نواة النفتالين. تتمتَّع غالبيَّة هذه المركَّبات بأسماء شائعة الاستعمال. تكون الفينولات والنفتولات بصورة عامَّة على هيئة مُركَّبات صلبة بلَّوريَّة قليلة أو عديمة الانحلال في الماء؛ وأبسط هذه المركَّبات هو الفينول الذي هو مُركَّب عطري لا لون له، ذو رائحة مُميَّزة وينصهر في درجة الحرارة 41ْ سلسيوس. ينحلُّ الفينول البلوري في الماء بنسبة تعادل 6%-7% في درجة الحرارة 20ْ سلسيوس. وفي المقابل فإنَّ الماء ينحلُّ في الفينول بنسبة 7%؛ وتنخفض درجة انصهار الفينول عندئذٍ بصورة كبيرة، حيث يبقى في الحالة السائلة حتى في درجة الحرارة العاديَّة؛ ويُعرَف عندها بالفينول السائل الذي يُستخدَم عادةً لسهولة تعيير العيِّنات اللازمة منه. تُسمَّى

الفينولات والنفتولات وفق الطريقة الدوليَّة بعدِّها هيدروكسي المركَّبات العطريَّة؛ مع الإشارة إلى موقع الهيدروكسي في الحلقات. أما التسمية الشائعة فتُعطي لكلٍّ منها اسماً خاصَّاً به. تمتلك الفينولات حموضة أكبر من الأغوال الأقل حموضةً من الماء؛ لذلك تتحوَّل الفينولات بتأثير المحاليل المائيَّة القلويَّة إلى أملاح، وتُحرِّر المحاليل المائيَّة للحموض المعدنيَّة الفينولات من أملاحها. الفينولات وأملاحها مُتعاكسة من حيث انحلالها في الماء، والأملاح تنحلُّ في الماء ولا تنحلُّ في المحِلات العضويَّة. تتميَّز الفينولات عن الحموض الكربوكسيليَّة بأنها لا تنحلُّ (لا تتفاعل) في المحلول المائي لثنائي كربونات الصوديوم؛ فهي أضعف من حمض الكربون H_2CO_3، ولا تستطيع تحريره من أملاحه، أما حمض الكربون فيستطيع تحرير الفينولات من أملاحها:

$$CO_2+H_2O\leftrightarrow H_2CO_3+ArO^-Na^+\rightarrow ArOH+Na^+HCO_3^-$$

يُستفاد من خاصيَّة حموضة الفينولات وانحلال أملاحها في الماء في عمليَّات فصلها، كما يُستفاد منها لأغراض تحليليَّة. يُبيِّن الجدول المعروض في نهاية الفصل بعض أنواع الفينولات والنفتولات مع أسمائها الشائعة.

6-2- تفاعلات الكشف عن الفينولات والنفتولات، وخواصها

تُعَدُّ بعض التفاعلات الموصوفة فيما يأتي طريقة عامَّة للكشف عن الوظيفة الفينوليَّة والنفتوليَّة؛ إضافةً إلى تفاعلات أخرى تُميِّز أفراد هذه المجموعة من المركَّبات، حيث سنقوم في هذا الفصل بإجراء بعض التجارب الخاصَّة بذلك.

تجربة (6-1): التفاعل مع كلوريد الحديد وتشكُّل المعقَّدات الملوَّنة

أ– مُقدَّمة نظريَّة: يُعَدُّ تفاعل الفينولات والنفتولات مع كلور الحديد $FeCl_3$ تفاعلاً نوعيَّاً خاصَّاً بالكشف عن الزمرة الفينوليَّة والزمرة النفتوليَّة، حيث تتشكَّل نتيجةً لهذا التفاعل مُعقَّدات من الشكل $ArOFeCl_2$، تحتوي على الشوارد الملوَّنة $ArOFe^{++}$ مُختلفة الألوان. يظهر عادةً لون بنفسجي أو أزرق، ويظهر لون أحمر أو أخضر في حالة المشتقَّات الفينوليَّة. تؤدي إضافة الحمض أو الغليسيرين أو الغول؛ أو حتى الزيادة من كلوريد الحديد إلى اختفاء لون المحلول؛ وذلك بسبب انخفاض درجة تشرُّد الفينوليات المتشكِّلة، وتالياً انخفاض تركيز الشوارد السالبة **anions**. كما يختفي لون المحلول عند إضافة مادَّة قلويَّة بسبب ربط شوارد الحديد على شكل الهيدروكسيدات الموافقة.

ب– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، حامل أنابيب، محلول كلور الحديد HCl_3 **(3%)**، فينول، حمض الساليسيليك، α- نفتول، β- نفتول.

ج– الإجراء التجريبي:

1- ضع في أنبوب اختبار ثلاث بلورات من الفينول وحُلَّها في ثلاثة سنتيمترات مكعبة من الماء. أضِف قطرتين من محلول كلوريد الحديد $FeCl_3$ ذي التركيز المئوي الوزني **(3%)**، ولاحظ ظهور لون بنفسجي خاص. أعِد التجربة مع حمض الساليسيليك ولاحظ النتائج، ثمَّ سجِل ملاحظاتك في دفتر العملي الخاص بك.

2- ضع في أنبوب اختبار بعض البلورات من α- النفتول، وفي أنبوب آخر بعض البلورات من β- النفتول. أضِف إلى كلِّ أنبوب سنتيمتراً واحداً من الغول، وسنتيمتراً مكعباً واحداً من الماء، وثلاث قطرات من محلول كلوريد الحديد ذي التركيز (3%). لاحظ ظهور لون بنفسجي مع α- النفتول، ولون أخضر مع β- النفتول. سجِّل ملاحظاتك في دفتر العملي.

ملاحظة 1: يعود تلوُّن الفينول إلى تشكُّل مُعقَّد فينوكسيدات الحديد الذي يتميَّز بأنه كثير التشرُّد. يمكن كتابة معادلة تشكُّله على النحو الآتي:

$$FeCl_3 + 6ArOH \rightarrow 6H^+ + 3Cl^- + [Fe(ArO)_6]^{-3}$$

ملاحظة 2: تتأكسد النفتولات؛ مُعطيةً ثنائي نفتولات قليلة الانحلال، وتتميَّز باتحاد نواتين للنفتالين فيها، تبعاً للمعادلة الآتية:

$$2C_{10}H_7OH + 2FeCl_3 \rightarrow$$
$$HO\text{-}C_{10}H_6C_{10}H_6OH + 2FeCl_2 + 2HCl$$

ملاحظة 3: يتلوَّن محلول α- النفتول بفعل كلوريد الحديد، أولاً بلون أخضر خفيف، يُفصَل بعد ذلك بسرعة راسب هلامي أبيض يتلوَّن عند الوقوف باللون البنفسجي، كما يفصل محلول β- النفتول راسباً ولكن ببطء أكبر.

تجربة (6-2): انحلال الفينولات والنفتولات وخواصها الحمضيَّة

أ– مُقدَّمة نظريَّة: ينحلُّ الفينول انحلالاً مُتبادلاً محدوداً مع الماء. يزداد الانحلال المتبادل (الفينول– الماء) بالتسخين؛ وفوق درجة الحرارة 68° سلسيوس التي تُمثِّل درجة الحرارة الحديَّة للامتزاج؛ فإنَّ الفينول والماء يمتزجان بكافة النسب. إنَّ زيادة عدد الزمر الهيدروكسيليَّة تؤدِّي إلى ارتفاع

انحلال الفينولات في الماء وبدرجة مُتغايرة تتعلَّق بالتوضُّع النسبي للزمر الهيدروكسيليَّة في الحلقة العطريَّة. فالبيروغالول وبصورة خاصَّة الريزورسينول ينحلان انحلالاً جيِّداً في الماء، أما الهيدروكينون فإنَّه أقلُّ انحلالاً من الفينول. تكون النفتولات قليلة الانحلال في الماء البارد، ويزداد انحلالها بالتسخين. إنَّ جميع الفينولات والنفتولات تنحلُّ في الغول والإيتر. تُبدي الفينولات– خلافاً للأغوال– خواصَ حمضيَّة واضحة في المحاليل قليلة التمديد، وتكون الصفة الحمضيَّة واضحة بصورة أكبر ما يمكن في حالة البيروغالول والبيروكاتشول والنفتولات، لكنَّ هذه الصفة لا تظهر للمحاليل المائيَّة للنفتولات بوضوحٍ كافٍ عند استخدام ورقة عبَّاد الشمس؛ وذلك لقلَّة انحلالها في الماء. يزداد تأثير النواة العطريَّة في درجة تشرُّد الهيدروجين الهيدروكسيلي من خلال إدخال الهالوجينات وزمر النترو على الحلقة العطريَّة.

أ– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، ورقة عبَّاد الشمس، الفينول، الريزوسينول، الهيدروكينون، البيروغالول، α– النفتول، β– النفتول.

ب– الإجراء التجريبي: ضع في أنبوب اختبار (0.1-0.2) غرام من المركَّب الفينولي، وأضِف إليه 2-3 سنتيمترات مكعبة من الماء، ثمَّ رُجَّ المزيج. إذا لم يحدث الانحلال سخِّن حتى الغليان. برِّد المزيج مع تدوين التغيُّرات التي تلاحظها. اختبر المحاليل الناتجة بوساطة ورقة عبَّاد الشمس؛ وذلك بوضع قطرة واحدة من كلٍّ من هذه المحاليل على ورقة عبَّاد الشمس ذات اللون الأزرق. اترك محاليل الفينولات المختلفة الناتجة لاستخدامها في إنجاز التجارب اللاحقة:

تجربة (6-3): تفاعل ليبرمان النتروزي

أ– يتفاعل الفينول مع حمض الآزوتي HNO_2 وفق التفاعلات الآتية:

{HO–C(CH=CH)(CH–CH)C–NO ⟶ O=C(CH=CH)(CH=CH)C=NOH} + H–C(CH–CH)(CH=CH)C–OH $\xrightarrow[- H_2O]{+ H_2SO_4}$

[HO–C(CH=CH)(CH–CH)C–N=C(CH=CH)(CH=CH)CH–ÖH(+)]$^+$ HSO_4^- $\xrightarrow[- H_2SO_4]{(H_2O)}$ O=C(CH=CH)(CH=CH)C=N–C(CH–CH)(CH=CH)C–OH

$\xrightarrow[- H_2O]{+ NaOH}$ [O=C(CH=CH)(CH=CH)C=N–C(CH–CH)(CH=CH)C–Ö:(-)] Na^+

أزرق

ب– الأدوات والمواد اللازمة: فينول، حمض الكبريت المركَّز، نتريت الصوديوم، ماء جليد، محلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه (20%).

ج– الإجراء التجريبي: ضع في أنبوب اختبار بلورة واحدة من الفينول، وأضِف إليها سنتيمتراً واحداً ($1cm^3$) من حمض الكبريت، ثمَّ أضِف إلى المحلول الناتج بلورة واحدة من نتريت الصوديوم $NaNO_2$. رُجَّ المزيج حتى يتشكَّل اللون، وصُبَّ المحلول الناتج فوق 10 سنتيمترات من ماء الجليد ولاحظ ظهور اللون. اجعل المحلول قلويَّاً من خلال إضافة محلول هيدروكسيد الصوديوم ذي التركيز (20%)، ولاحظ اللون. سجِّل ذلك في دفتر العملي.

تجربة (6-4): إثبات الصفة الحمضيَّة للفينولات والنفتولات

أ– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، α– النفتول ، β– النفتول، محلول مُشبَع من كربونات الصوديوم Na_2CO_3(7%)، محلول هيدروكسيد الصوديوم (2N)، حمض الكبريت الممدَّد.

ب– الإجراء التجريبي:

1- ضع في أنبوب اختبار كميَّة من المادَّة المدروسة (0.5-0.3) غرام، وأضِف إليها سنتيمتراً مكعباً واحداً من الماء ($1cm^3$)، ولاحِظ حدوث عكر. أضِف محلولاً من هيدروكسيد الصوديوم NaOH عياره (2N) حتى تمام الانحلال، فيتشكَّل محلول شفَّاف من فينوليات أو نفتولات جيِّدة الانحلال في الماء. حمِّض بمحلول حمض الكبريت الممدَّد، فتنفصل المادَّة الأوليَّة على هيئة راسب، تبعاً للمعادلتين الآتيتين:

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

$$2\ C_6H_5ONa + H_2SO_4 \rightarrow 2\ C_6H_5OH + Na_2SO_4 + H_2O$$

2- ضع في كلٍّ من أنبوبي اختبار حوالى (0.3-0.2) غرام من المركَّب الفينولي وأضِف إلى أحدهما (1-2) سنتيمتر مكعب من محلول كربونات الصوديوم Na_2CO_3، وإلى الأنبوب الآخر الحجم نفسه من محلول ثنائي كربونات الصوديوم $NaHCO_3$. رُجَّ محتوى الأنبوبين، ولاحظ أنَّ الانحلال التام نتيجةً لتشكُّل الفينوليات يمكن مشاهدته فقط في محلول كربونات الصوديوم. تُشكِّل الفينولات بفضل الصفة الحمضيَّة عند تفاعلها مع القلويَّات الكاوية، ومع الكربونات القلويَّة فينولات ملحيَّة ثابتة. يجري التفاعل مع الفينول C_6H_5OH وفق المعادلة:

$$C_6H_5OH + NaOH \leftrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

أو بالشكل الشاردي:

$$C_6H_5OH + OH^- \leftrightarrow C_6H_5O^- + H_2O$$

تتَّصف الفينولات عادةً بأنها حلولة في الماء، إلا أنها بخلاف الغولات

RONa لا تتفكَّك فيه رغم أنَّ محاليلها تُبدي خواصَ قلويَّة قويَّة نتيجةً لحلمهتها جزئيَّاً.

تجربة (5-6): التفاعلات اللونيَّة مع الصود الكاوي

أ- الأدوات والمواد اللازمة: ورقة ترشيح، محلول هيدروكسيد الصوديوم ذو العيار (2N)، محلول بيروكاتشول، محلول ريزورسينول، محلول هيدروكينون، محلول بيروغالول.

ب- الإجراء التجريبي: قمْ بإعداد شريط من ورق ترشيح ذي أبعاد 3×10، ثمَّ احمل عليه من اليسار إلى اليمين-على مسافاتٍ متساوية- قطرة واحدة من كلِّ محلولٍ من محاليل البيروكاتشول والريزورسينول والهيدروكينون والبيروغالول. جفِّف البقع قليلاً، واحمل على كلٍّ منها قطرة واحدة من محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH ذي العيار (2N)، ولاحظ فوراً تشكُّل بقعة خضراء اللون في حالة البيروكاتشول، وبالسرعة نفسها تشكُّل بقعة ذات لون بني غامق في حالة البيروغالول، أما في حالة الهيدروكينون فإنك سوف تلاحظ تشكُّل حلقة صفراء اللون بمحيط أخضر، ومع الريزورسينول تلاحظ بعد مرور مُدَّة من الزمن تشكُّل حلقة بنيَّة اللون ضعيفة الوضوح. سجِّل ملاحظاتك في دفتر العملي الخاص بك. يجب الانتباه إلى أنَّ الحلقة الخضراء للبيروكاتشول تميل للاصفرار تدريجيَّاً مع مرور الزمن (حيث يحصل تشكُّل جزئي لأورتو الكينون). يمكنك في الحالة المعطاة أن تلاحظ بوضوح كبير ظهور مُنتَج وسطي للأكسدة- الكينهيدرون على محيط البقع القلويَّة:

الكينون ← الكينوهيدرون ← الهيدروكينون

يشير التغيُّر التدريجي للون محلول البيروغالول إلى أنَّ أكسدته لا تجري فوراً، وإنما تجري على مراحل مع تشكُّل مُنتَجات وسطيَّة، كما أنَّ سرعة ظهور الألوان تُعَدُّ أيضاً أحدَ معايير التمييز ما بين الفينولات.

تجربة (6-6): تفاعل الفينولات والنفتولات مع نترات الفضَّة

أ- مُقدَّمة نظريَّة: تختلف الفينولات بدرجة كبيرة فيما يخصُّ علاقتها بنترات الفضَّة $AgNO_3$ التي تُرجَع عندئذٍ. يجري استناداً إلى الخواص الإرجاعيَّة للفينولات استخدام الكثير منها كمُظهِرات في التصوير العادي. لا بدَّ من الإشارة هنا إلى أنه من المريح إجراء تفاعلات الفينولات مع نترات الفضَّة على صفيحة الزجاج.

أ- الأدوات والمواد اللازمة: صفيحة من الزجاج، محلول نترات الفضَّة $AgNO_3$، محلول البيروكاتشول، محلول الريزورسينول، محلول الهيدروكينون، محلول البيروغالول.

ب- الإجراء التجريبي: ضع صفيحة من الزجاج على ورقة بيضاء، واحمل على الزجاج من اليسار إلى اليمين؛ وعلى مسافات متساوية قطرة واحدة من كلٍّ من محاليل البيروكاتشول والريزورسينول والهيدروكينون والبيروغالول، ثمَّ أضِف إلى كلِّ قطرةٍ قطرةً واحدةً من محلول نترات الفضَّة. لاحظْ سرعة إرجاع الفضَّة بهذه الفينولات، تجدْ أنَّ أسرعها في الإرجاع هو البيروغالول، يليه الهيدروكينون والبيروكاتشول. أما إرجاع الريزورسينول فإنَّه يحدث ببطء وضعف شديدين، حيث يظهر تعتيم طفيف لمحلول الريزورسينول، في حين أنَّ محلول البيروغالول يصبح بنيَّ اللون، وينفصل على سطحه غشاء رقيق من معدن

الفضَّة. تظهر خواص الإرجاع للفينولات بشدَّة أكبر في المحاليل القلويَّة؛ وهكذا فإنَّ البيروغالول مثلاً يُعطي راسباً غرويَّاً من الفضَّة والنحاس مع المحاليل النشادريَّة لهيدروكسيد كلٍّ منهما.

تجربة (6-7): قابليَّة الأكسدة للفينول والنفتول

أ– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، كربونات الصوديوم محاليل مائيَّة من α- النفتول و β- النفتول، محلول فوق منغنات البوتاسيوم.

ب– الإجراء التجريبي: ضعْ في أنبوب اختبار (1-0.5) سنتيمتر مكعب من المحلول المائي للفينول أو النفتول، وأضِف إليها كميَّة مُساوية من محلول كربونات الصوديوم Na_2CO_3، ثمَّ أضِف محلول فوق منغنات البوتاسيوم $KMnO_4$، قطرةً بعد قطرة مع الرجِّ. تلاحظ في كلتا الحالتين اختفاء لون المحلول، مع توضُّع راسب من ثنائي أكسيد المنغنيز MnO_2، بسرعة وعلى البارد. تجري أكسدة الفينولات عادةً في اتجاهات مختلفة في الوقت نفسه، وتؤدِّي إلى تشكُّل مزيج مُعقَّد من المواد. إنَّ قابليَّة الأكسدة الأكثر سهولةً للفينولات تعود إلى تأثير الزمرة الهيدروكسيليَّة التي تزيد بصورة حادَّة من حركيَّة ذرات الهيدروجين المتبقيَّة في الحلقة العطريَّة. تتأكسد الفينولات مُتعدِّدة الوظيفة بسهولة أكبر، وتُعَدُّ مُرجِعات قويَّة جداً، خصوصاً في المحلول القلوي، حيث إنها تُرجِع بسهولة كلاً من أملاح الفضَّة والنحاس.

تجربة (6-8): تخريب فينوليات الصوديوم بالحموض المعدنيَّة

أ– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، فينوليات الصوديوم، محلول حمض كلور الماء أو حمض الكبريت (2N).

ب– الإجراء التجريبي: قمْ بإجراء التجربتين الآتيتين:

1- ضع في أنبوب اختبار كميَّة مُعيَّنة من فينوليات الصوديوم، وأضِف إليها قطرة واحدة من محلول حمض كلور الماء أو حمض الكبريت (2N). لاحظ تعكُّر المحلول بصورة فوريَّة نتيجةً لانفصال الفينول الحرِّ، وفق المعادلة الآتية:

$$HCl + NaOC_6H_5 \rightarrow NaCl + C_6H_5OH$$

2- ضع كميَّة أخرى من فينوليات الصوديوم في أنبوب اختبار، ومرِّر فيه تيَّاراً من بلا ماء الكربون CO_2. لاحظ تعكُّر المحلول فوراً نتيجةً لانفصال الفينول في الحالة الحرَّة.

ملاحظة : تؤكِّد هذه التجربة أنَّ الخواص الحمضيَّة للفينول وأمثاله ضعيفة لدرجة أنَّ حمض الكربون– وهو حمض ضعيف– يُزيحه من فينات الصوديوم، تبعاً للمعادلة الآتية:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$$

$$C_6H_5ONa + HCO_3H \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$$

تُبيِّن المعادلة الأخيرة سبب عدم انحلال الفينول في أملاح ثنائي الكربونات؛ وبذلك فإنَّ وجود زيادة من القلوي في محلول الفينوليات يؤدِّي إلى أنَّ انفصال الفينول الحرِّ عند إمرار تيَّار من ثنائي أوكسيد الكربون CO_2، يمكن أن يبدأ فقط بعد تحوُّل كامل الصود الكاوي الفائض إلى ثنائي كربونات الصوديوم، تبعاً للمعادلة الآتية:

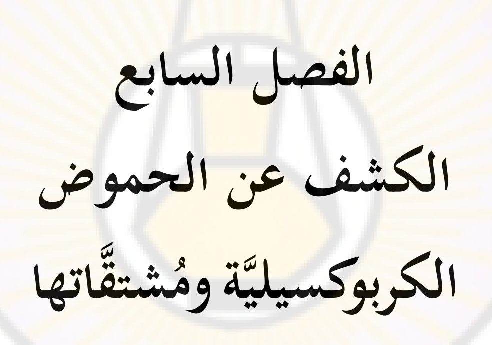
$$NaOH + H_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3 + H_2O$$

يمكن بعد ذلك فقط أن يبدأ تفكُّك الفينوليات بفعل حمض الكربون، كما

يمكن ملاحظة ظهور العكر من الفينول فقط في المحاليل المركَّزة لفينوليات الصوديوم، أما في المحاليل الممدَّدة فلا يمكن ملاحظة العكر لأنَّ الفينول المنفصل سينحلُّ في الماء بصورة كاملة.

الأسماء الشائعة لبعض الفينولات

OH, CH_3	اورتو كريزول
OH, CH_3	ميتا كريزول
OH, CH_3	بارا كريزول
OH	الفا نفتول
OH	بيتا نفتول
OH, OH	بيروكاتشول
OH, Br	بارا برومو فينول
OH, NO_2	اورتو نيترو فينول
OH, Cl, Cl, Cl	ثلاثي كلور الفينول-6,4,2,
OH, H_3C, CH_3	ثنائي ميتيل فينول- 5,3



الفصل السابع

الكشف عن الحموض الكربوكسيليَّة ومُشتقَّاتها



الكشف عن الحموض الكربوكسيليَّة ومُشتقَّاتها

7-1- مُقدَّمة عامَّة

تُعَدُّ الحموض الكربوكسيليَّة فحوماً هيدروجينيَّة استُبدِلت فيها زمرة كربوكسيليَّة (COOH) واحدة أو أكثر بعدد مُماثِل من ذرَّات الهيدروجين، فنحصل بذلك على حموض أحاديَّة أو ثنائيَّة أو ثلاثيَّة أو مُتعدِّدة الكربوكسيل. تُقسَم هذه المركَّبات بحسب طبيعة الجذر الفحمي الهيدروجيني إلى نوعين؛ هما:

1- الحموض الأليفاتيَّة التي يُطلَق عليها اسم الحموض الدسمة.

2- الحموض العطريَّة.

يجري تحضير الحموض الكربوكسيليَّة بطرائقَ مُتعدِّدة؛ منها أكسدة الألدهيدات التي تحصل بسهولة ويسر؛ وتُحضَّر الألدهيدات بدورها بأكسدة الأغوال الأوليَّة. أما الحموض العطريَّة فتُحضَّر أيضاً بأكسدة السلاسل الجانبيَّة التي تتحوَّل– بغض النظر عن طولها أو أشكالها– إلى عددٍ مُتساوٍ من الزمر الكربوكسيليَّة المرتبطة بالحلقة العطريَّة مباشرةً. تُسمَّى الحموض أحاديَّة الكربوكسيل بحسب قواعد الاتحاد الدولي IUPAC بإضافة الوسمة أوئيك أو أويك إلى اسم الفحم الهيدروجيني الموافق لأطول سلسلة ممكنة تحتوي على زمرة الكربوكسيل بعد إسباقه بكلمة حمض. تُرقَّم السلسلة الأساسيَّة؛ كما في الألدهيدات بدءاً من كربون الزمرة الوظيفيَّة، فلا يُحدَّد موقعها في الاسم. كما يمكن تسمية هذه المركَّبات بعدِّها مُشتقَّات من الوظيفة الكربوكسيليَّة والفحم الهيدروجيني الموافق للجذر المتبادل المرتبطة به؛ وذلك بإسباق اسم

الفحم الهيدروجيني بكلمة حمض وإتباعه بكلمة كربوكسيليك. إلا أنَّ الكثير من الحموض الكربوكسيليَّة الأليفاتيَّة يُعرَف بأسماء تاريخيَّة مُشتقَّة من اللاتينيَّة أو اليونانيَّة تشير إلى مصادرها الطبيعيَّة، علماً أنَّ العديد من الأسماء الشائعة لا تزال قيد الاستخدام. تُسمَّى الحموض المتفرِّعة بأسماء شائعة باستخدام الحروف اليونانيَّة α، β و γ؛ بدءاً من الكربون المجاور للكربوكسيل لتحديد مواقع الفروع الجانبيَّة، كما أنَّ الحدود التي تحتوي على الزمرة – $CH(CH_3)_2$ في طرف السلسلة الأساسيَّة تُميَّز بالكلمة إيزو.

7-2- اختبارات الكشف عن بعض الحموض الكربوكسيليَّة

تجربة (7-1): الكشف عن حمض النمل Formic acid

أ– مُقدَّمة نظريَّة: يُعَدُّ حمض النمل **HCOOH** أبسط الحموض أحاديَّة الكربوكسيل الأليفاتيَّة؛ وهو مُركَّب عديم اللون ذو رائحة نفَّاذة، يغلي في درجة الحرارة **101**° سلسيوس، أما عند درجة الحرارة **9**° سلسيوس فيكون في الحالة الصلبة.

1- التفاعل مع حمض الكبريت المركَّز:

أ– المواد والأدوات اللازمة: أنابيب اختبار، ملاقط خشبيَّة، حمض الكبريت المركَّز، حمض النمل.

ب– الإجراء التجريبي: ضع في أنبوب اختبار **($2cm^3$)** من حمض النمل، وأضِف إليهما **($2cm^3$)** من حمض الكبريت المركَّز. سخِّن المزيج بصورة لطيفة، ولاحظ حدوث فوران وانطلاق غاز أحادي أوكسيد الكربون **CO**.

تستطيع التأكُّد من ذلك بإشعال الغاز المنطلق من فوهة الأنبوب الذي يشتعل بلهب أزرق. يمكن توضيح ذلك بالمعادلة الآتية:

$$HCOOH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} H_2O + CO$$

2- التفاعل مع فوق منغنات البوتاسيوم $KMNO_4$ في وسط قلوي:

أ– المواد والأدوات اللازمة: أنابيب اختبار، ملاقط خشبيَّة، حمض النمل، محلول هيدروكسيد الصوديوم، محلول فوق منغنات البوتاسيوم.

ب– الإجراء التجريبي: ضع في أنبوب اختبار سنتيمتراً مكعباً واحداً من حمض النمل (الذي يجري تحضيره بإضافة بضع قطرات من حمض النمل النقي إلى سنتيمتر واحد من الماء المقطَّر)، وأضِف إليه قليلاً من محلول هيدروكسيد الصوديوم وعدَّة قطرات من محلول فوق منغنات البوتاسيوم $KMnO_4$. لاحظ اختفاء لون فوق منغنات البوتاسيوم وانطلاق ثنائي أوكسيد الكربون CO_2، وظهور راسب ذي لون بني هو ثنائي أوكسيد المنغنيز MnO_2.

تجربة (2-7): الكشف عن حمض الخلّ Acetic acid

أ– مُقدَّمة نظريَّة: يُعَدُّ حمض الخلِّ CH_3COOH الحدَّ الثاني من الحموض الأليفاتيَّة؛ وهو سائل عديم اللون، يتجمَّد في درجة الحرارة 18ْ سلسيوس. يُشبه حمض الخلِّ الصلب الثلج؛ ولهذا السبب يُعرَف بحمض الخلِّ الثلجي. يقاوم حمض الخلِّ التأكسد، كما يُعَدُّ مُحِلاً جيِّداً للمواد العضويَّة التي يُراد أكسدتها.

1- اختبار الأكسدة: ضع في أنبوب اختبار سنتيمتراً مكعباً واحداً من حمض الخلِّ الممدَّد، وأضِف إليه عدَّة قطرات من محلول فوق منغنات البوتاسيوم الممدَّد. هلْ يزول لون فوق منغنات البوتاسيوم؟

2- تشكُّل الإستر: ضع في أنبوب اختبار سنتيمتراً واحداً من حمض الخلِّ، وأضِف إليه سنتيمتراً واحداً من الإيتانول، ثمَّ أضِف بحذرٍ شديد بضع قطرات من حمض الكبريت المركَّز من خلال إسالته على الجدار الداخلي لأنبوب الاختبار. سخِّن المزيج الناتج في حمَّام مائي مدَّة خمس دقائق. لاحظ انطلاق أبخرة ذات رائحة طيِّبة تشبه رائحة الفواكه.

ملاحظة: يجري تفاعل تشكُّل الإستر وفق المعادلة الآتية:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \xrightarrow[\Delta]{H_2SO_4} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

تجربة (3-7): الكشف عن حمض الحمَّاض Oxalic acid

1- أكسدة حمض الحمَّاض:

أ– المبدأ النظري: حمض الحمَّاض $H_2C_2O_4$ مُركَّب صلب يتبلور مع جزيئتين من الماء، ويفقد ماء التبلور عندما يُسخَّن إلى درجة الحرارة 100° سلسيوس، ويتسامى sublimate في درجة الحرارة 189° سلسيوس؛ وهو عديم اللون والرائحة وله طعم لاذع، ويتَّصف بسميَّة عالية جداً، إذ إنَّ غراماً واحداً منه يكفي للتسبُّب بالوفاة. ينحلُّ حمض الحمَّاض بسهولة في الماء، ويتَّصف بالقدرة على تشكيل إسترات ذي صنعات مُميَّزة، كما يمتلك القدرة على التأكسد بصورة أسهل من حمض الخلِّ؛ مُعطياً غاز ثنائي أوكسيد الكربون CO_2 وفق المعادلة الآتية:

$$(COOH)_2 + (O) \rightarrow H_2O + CO_2$$

ب– المواد والأدوات اللازمة: أنابيب اختبار، ملاقط خشبيَّة، حمض الحمَّاض، محلول فوق منغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ ذو التركيز (10%).

ج– الإجراء التجريبي: خذ عدَّة بلورات من حمض الحمَّاض، وضعها في أنبوب اختبار نظيف وجاف، وأضِف إليها ($1cm^3$) من محلول فوق منغنات البوتاسيوم (10%)، ثمَّ أغلق الأنبوب بوساطة سدادة يخترقها أنبوب انطلاق مغمور في محلول رائق الكلس من أجل الكشف عن غاز ثنائي أوكسيد الكربون. سخِّن الأنبوب الأول على لهب، ولاحظ تعكُّر رائق الكلس.

2- تشكُّل أملاح الكالسيوم غير المنحلَّة:

أ– المبدأ النظري: يُعطي حمض الحمَّاض مع أملاح الكالسيوم المنحلَّة راسباً أبيض ينحلُّ في الحموض المعدنية، ولا ينحلُّ في حمض الخلِّ؛ هو حمَّاضات الكالسيوم calsium oxalate، تبعاً للمعادلة الآتية:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + CaCl_2 \xrightarrow{CH_3COOH} \begin{matrix} O=C-O \\ | \quad\quad \backslash \\ | \quad\quad\; Ca \\ | \quad\quad / \\ O=C-O \end{matrix} + 2HCl$$

ب– المواد والأدوات اللازمة: أنابيب اختبار، ملاقط خشبيَّة، حمض الحمَّاض، حمض الخلِّ، محلول كلوريد الكالسيوم المركَّز $CaCl_2$.

ج– الإجراء التجريبي: ضع في أنبوب اختبار غراماً واحداً من حمض الحمَّاض، وأضِف إليه الماء المقطَّر حتى ينحلَّ، ثمَّ أضِف إلى المحلول الناتج سنتيمتراً مكعباً واحداً من حمض الخلِّ، وأضِف بعد ذلك سنتيمترين مكعبين

من محلول كلوريد الكالسيوم. لاحظ تشكُّل راسب أبيض من حمَّاضات الكالسيوم.

إنَّ إضافة حمض الخلِّ لا تلعب أيَّ دور في التفاعل، لكنَّها تساعد على ترسُّب حمّاضات الكالسيوم.

تجربة (4-7): الكشف عن حمض البنزوئيك Benzoic acid

إنَّ حمض البنزوئيك C_6H_5COOH مادَّة صلبة بلوريَّة ذات رائحة عطريَّة؛ وهو ضعيف الذوبان في الماء ومتوسِّط الانحلال في الماء الساخن، ويتسامى في درجة الحرارة 121° سلسيوس.

1- التفاعل مع محلول ثنائي كربونات الصوديوم:

أ- الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، محلول غولي لحمض البنزوئيك، محلول ثنائي كربونات الصوديوم $NaHCO_3$.

ب- الإجراء التجريبي: ضع في أنبوب اختبار سنتيمترين مكعبين من محلول غولي لحمض البنزوئيك (الذي يجري تحضيره بحلِّ عدَّة بلورات من حمض البنزوئيك في سنتيمتر مكعب واحد من الإيتانول، وسنتيمتر مكعب واحد من الماء المقطَّر)، ثمَّ أضِف إليه سنتيمترين مكعبين من محلول ثنائي كربونات الصوديوم. لاحظ انطلاق غاز ثنائي أوكسيد الكربون CO_2.

2- تشكُّل الإستر:

أ- الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، حمَّام مائي، كأس زجاجيَّة، حمض البنزوئيك، حمض الكبريت المركَّز، ثنائي كربونات الصوديوم.

ب- الإجراء التجريبي: ضع في أنبوب اختبار جاف بضع بلورات من حمض

البنزوئيك، وأضِف إليها سنتيمتراً مكعباً واحداً من الإيتانول وقطرتين من حمض الكبريت المركَّز. سخِّن المزيج في حمَّام مائي مُدَّة خمس دقائق.
صُبَّ الناتج المتشكِّل في كأس زجاجيَّة تحتوي على محلول مُمدَّد من $KMnO_4$ لاحظ تصاعد أبخرة بنزوات الإيتيل ذات الرائحة العطريَّة المميَّزة.

3- نزع مجموعة الكربوكسيل:

أ- الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار جافَّة، حمض البنزوئيك، الكلس الصودي (NaOH+CaO).

ب- الإجراء التجريبي: ضع في أنبوب اختبار جاف تماماً كميَّة ضئيلة من حمض البنزوئيك، وضع فوقها كميَّة مُساوية لها من الكلس الصودي. اخلط المزيج جيِّداً وضع فوقه طبقة إضافيَّة من الكلس الصودي. سخِّن المزيج من الأعلى إلى الأسفل ولاحظ انطلاق أبخرة البنزن ذات الرائحة المعروفة التي تحترق إذا ما جرى تعريضها للَّهب. سجِّل ملاحظاتك في دفتر العملي.

تجربة (7-5): الكشف عن حمض الصفصاف Salicylic acid

حمض السالسيليك أو الصفصاف $O\text{-}HO.C_6H_4.COOH$ مادَّة بلوريَّة الشكل، عديمة اللون والرائحة؛ وهو ضعيف الانحلال في الماء البارد، لكنه جيِّد الانحلال في الماء الساخن، ينحلُّ بسهولة في الغول والإيتر، وتنصهر بلوراته في درجة الحرارة 157° سلسيوس. يتسامى حمض الصفصاف بالتسخين اللطيف، ويتفكَّك بالتسخين الشديد؛ مُعطياً الفينول، تبعاً للمعادلة الآتية:

OH, COOH $\xrightarrow{\Delta}$ OH + CO_2

1- تشكُّل الإستر: يتفاعل حمض الصفصاف مع الميتانول، مُعطياً صفصافات الميتيل **methyl salicylate** التي تتَّصف برائحة نفَّاذة مُميَّزة تشبه رائحة الكافور وفق المعادلة الآتية:

OH, COOH + $CH_3OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons}$ OH, O, C, OH + H_2O

أ- الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، حمَّام مائي، كأس زجاجيَّة، حمض الصفصاف، ميتانول، حمض الكبريت المركَّز، ثنائي كربونات الصوديوم.

ب- الإجراء التجريبي: ضع في أنبوب اختبار جاف تماماً قليلاً من بلورات حمض الصفصاف، وأضِف سنتيمتراً مكعباً واحداً من الميتانول وقطرتين من حمض الكبريت المركَّز. سخِّن المزيج في حمَّام مائي مُدَّة خمس دقائق، ثمَّ صُبَّ محتويات المزيج التفاعلي في كأس زجاجيَّة تحتوي على محلول مُمدَّد من ثنائي كربونات الصوديوم، ولاحظ انطلاق أبخرة الإستر، أي صفصافات الميتيل ذي الرائحة الزكيَّة.

2- التفاعل مع الكلس الصودي: ضع في أنبوب اختبار جاف مزيجاً من حمض الصفصاف والكلس الصودي، ثمَّ ضع فوق هذا المزيج طبقة من الكلس الصودي. سخِّن المزيج جيِّداً من الأعلى إلى الأسفل، ولاحظ انطلاق

أبخرة الفينول ذات الرائحة النفَّاذة. سجِّل ملاحظاتك في دفتر العملي.

3- التفاعل مع ماء البروم: ضع في أنبوب اختبار بضع بلورات من حمض الصفصاف، وأضِف إليها قليلاً من الماء الساخن، ولاحظ انحلال بلورات الحمض في الماء. أضِف بعد ذلك قليلاً من ماء البروم وقطرتين من حمض كلور الماء الممدَّد. لاحظ تشكُّل راسب ذي لون أبيض.

7-3- الإسترات

7-3-1- مُقدَّمة

الإسترات هي مواد سائلة ذات رائحة زكيَّة تشبه رائحة الفاكهة تنتج من تفاعل الأغوال مع الحموض الكربوكسيليَّة. والإسترات أقلُّ انحلالاً في الماء من الأغوال والحموض المولِّدة لها؛ لكنَّها تنحلُّ في المحِلات العضويَّة، وتتميَّز بدرجات تجمُّد وغليان مُنخفضة نسبيَّاً إذا ما قورِنت بالحموض الموافقة. يعود سبب ذلك إلى غياب الروابط الهيدروجينيَّة بين جزيئاتها. تُذكِّر روائح بعض الإسترات بروائح الفواكه؛ وتُستعمَل لذلك في صناعة النكهات الصنعيَّة **falvours**، نذكر مثلاً: بنتانوات إيزو البنتيل التي تُستعمَل كنكهة صناعيَّة للتفاح؛ وصيغتها هي: $CH_3CH_2CH_2CH_2C\text{-}OCH_2CHCH_3$

وخلات إيزو البنتيل التي تُستعمَل كنكهة صناعيَّة للموز؛ وصيغتها هي: $CH_3COCH_2CHCH_3$.

7-3-2- اختبارات الكشف عن الإسترات

فيما يلي بعض التجارب الخاصَّة بالكشف عن الإسترات:

تجربة (7-6): اختبار حمض الهيدروكساميك

أ- المبدأ النظري: يُستخدَم هذا الاختبار في الكشف عن الإسترات؛ إلا أنه يُعطي نتائج إيجابيَّة مع كلٍّ من كلور الأسيل وبلا ماء الحموض. يقوم مبدأ التفاعل على أنَّ الإسترات عند معالجتها بالهيدروكسيلامين، تتحوَّل إلى حمض الهيدروكساميك الذي يُشكِّل مع شاردة الحديد (Fe^{+3}) مُعقَّداً مُلوَّناً، تبعاً للمعادلتين الآتيتين:

$$R-COOR_1 + HNHOH \longrightarrow R_1-OH + R-CO-NH-OH$$

$$R-CO-NH-OH + Fe^{3+} \longrightarrow R-C(=O\cdots Fe)-NH-O-Fe\ (III)$$

ب- الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، ورقة عبَّاد الشمس، محلول إيتانولي (7%) لكلور الهيدروكسيلامين، محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH (10%)، محلول كلور الحديد $FeCl_3$.

ج- الإجراء التجريبي: ضع بضع قطرات من الإستر في أنبوب اختبار، وأضِف إليها سنتيمتراً مكعباً واحداً ($1cm^3$) من محلول إيتانولي (7%) لكلور الهيدروكسيلامين. أدخِل في أنبوب الاختبار ورقة عبَّاد الشمس ذات اللون الأحمر شرطَ أن تلامس المزيج، ثمَّ أضِف إلى المزيج السابق هيدروكسيد الصوديوم (10%) حتى تلاحظ انقلاب لون ورقة عبَّاد الشمس من اللون الأحمر إلى اللون الأزرق؛ أضِف عندئذٍ نصف سنتيمتر مكعب ($0.5cm^3$) إضافيَّة من محلول هيدروكسيد الصوديوم. سخِّن المزيج حتى الغليان، ودعه يبرد ببطء، ثمَّ أضِف بعد ذلك المحلول الغولي (7%) لحمض كلور الماء ولاحظ تحوُّل لون ورقة عبَّاد الشمس إلى اللون الأحمر الوردي. أضِف

قطرتين من محلول كلور الحديد، ولاحظ تحوُّل اللون إلى الأزرق البنفسجي.

تجربة (7-7): الحلمهة الحمضيَّة

أ- الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، حمَّام مائي، إستر بنزوات الإيتيل، محلول حمض الكبريت ذو التركيز (50%).

ب- الإجراء التجريبي: ضع في أنبوب اختبار سنتيمترين مكعبين ($2cm^3$) من إستر بنزوات الإيتيل، وأضِف إليه ثمانية سنتيمترات مكعبة ($8cm^3$) من محلول حمض الكبريت ذي التركيز (50%). سخِّن الأنبوب على حمَّام مائي بضع دقائق، ولاحظ تشكُّل راسب أبيض من حمض البنزويك benzoic acid.

تجربة (7-8): الحلمهة الأساسيَّة

أ- الأدوات والمواد اللازمة: دورق كروي، مُنظِّمات غليان، مُبرِّد مائي عكسي، هيدروكسيد الصوديوم NaOH ذو التركيز (25%)، حمض الفوسفور الممدَّد H_3PO_4.

ب- الإجراء التجريبي: ضع في دورق كروي غراماً واحداً من الإستر، وأضِف إليه 10 سنتيمترات مكعبة من هيدروكسيد الصوديوم (25%) ومُنظِّمات غليان. ركِّب مُبرِّداً عكسياً وسخِّن المزيج حتى الغليان، ودعه يغلي مُدَّة نصف ساعة من الزمن في حال كانت درجة غليان الإسترات المدروسة تقلُّ عن 100° سلسيوس، ومدَّة ساعة ونصف الساعة في حال كانت درجة غليان الإسترات المدروسة تقع ما بين 110 و 200° سلسيوس؛ أو حتى تختفي الطبقة الزيتيَّة. برِّد الدورق وحمِّض المزيج بحمض الفوسفور الممدَّد، ثمَّ رشِّح

بعد ذلك الحمض المترسِّب.

4-7- هاليدات الحموض العضويَّة

تأخذ هاليدات الحموض الكربوكسيليَّة الصيغة الآتية: **R-CO-Cl**

تُسمَّى أيضاً هاليدات الأسيل؛ وأهمُّ هذه المركَّبات هي كلوريدات الأسيل **R-COCl** التي يجري الحصول عليها باستبدال الزمرة الهيدروكسليَّة في الحموض الكربوكسيليَّة بالكلور، حيث يُستخدَم لهذا التفاعل غالباً خماسي كلوريد الفوسفور PCl_5، ثلاثي كلوريد الفوسفور PCl_3 و $SOCl_2$.

تجربة (7-9): تفاعل كلوريدات الأسيل مع الماء

أ– المبدأ النظري: يمكن لكلوريدات الأسيل التفاعل مع الغول والأمينات؛ مُعطيةً الإسترات والأميدات، كما أنها تعطي مع الماء الحموضَ الموافقةَ التي يجري الكشف عنها بإحدى الطرائق التي تمَّ ذكرها سابقاً:

$$R\text{-}CO\text{-}Cl \xrightarrow{H_2O} R\text{-}COOH + HCl$$

ب– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار نظيفة، أستيل كلوريد، بنزوئيك كلوريد.

ج– الإجراء التجريبي: خذ أنبوبي اختبار نظيفين، وضع في كلٍّ منهما أربعة سنتيمترات مكعبة من الماء، ثمَّ أضِف إلى الأنبوب الأول أستيل كلوريد $CH_3\text{-}CO\text{-}Cl$، وإلى الثاني بنزوئك كلوريد $C_6H_5\text{-}CO\text{-}Cl$، ولاحظ في أيِّ الأنبوبين يحدث ذوبان كلوريدات الأسيل. رُجَّ الأنبوبين بشدَّة، ولاحظ حدوث تفاعل مصحوب بانطلاق كميَّة من الحرارة. تعرَّف إلى حمض الخلِّ الناتج بوساطة ثلاثي كلوريد الحديد $FeCl_3$. ما هو الأساس الذي يجب

إضافته ؟ وما هو اللون الناتج مع كلوريد الحديد $FeCl_3$ ؟

الفصل الثامن

الكشف عن الشحوم وتحديد بعض القرائن الكيميائيَّة لها



الكشف عن الشحوم وتحديد
بعض القرائن الكيميائيَّة لها

8-1- مُقدَّمة عامَّة

تُعَدُّ الشحوم من المركَّبات الحيويَّة الهامَّة التي يحتاج إليها الكائن الحي كمصدرٍ للطاقة، ويُستخدَم كمخزون طاقي احتياطي في الجسم عند الحاجة؛ وهي استرات ناتجة عن تفاعل الحموض الدسمة مع الأغوال؛ ويشذُّ عن هذه القاعدة مجموعة من المركَّبات، مثل الاستروئيدات والتربنات التي صُنِّفت مع الشحوم لأنها تشترك في صفة عامَّة واحدة، هي عدم قابليَّتها للذوبان في الماء وفي المحِلات القطبيَّة، وانحلالها الجيِّد في المحِلات اللاقطبيَّة، مثل الكلوروفورم، البنزن، الإيتر، ورباعي كلور الكربون. تتضمَّن الشحوم تنوُّعاً واسعاً من الأنماط البنيويَّة، يمكن تقسيمها إلى مجموعتين رئيسيتين هما:

1- الشحوم البسيطة:

تُقسَم إلى قسمين رئيسيين هما الغليسيريدات الثلاثيَّة **Triglycerids**، والشموع **Waxes**. تنشأ الغليسيريدات الثلاثيَّة من أسترة الغليسيرول مع

الحموض. رغم كثرة عدد الحموض الدسمة التي يمكن أن تدخل في تركيب الغليسيريدات، إلا أنها تشترك جميعاً بالصفات العامَّة الآتية:

أ- حموض أحاديَّة الكربوكسيل يمكن أن تكون مُشبَعة أو غير مُشبَعة.

ب- تحتوي غالباً على عدد شفعي من ذرَّات الكربون.

ج- تكون الحموض الدسمة غير المشبَعة التي تحتوي على رابطة مُزدوجة أو أكثر في وضع مقرون.

تختلف الصفات الكيميائيَّة والفيزيائيَّة للغليسيريدات الثلاثيَّة بحسب نوعيَّة الحموض الدسمة الداخلة في تركيبها، فكلَّما زاد طول السلسلة الكربونيَّة في الحمض الدسم زادت درجة انصهارها. أما إذا احتوت السلسة الكربونيَّة للحمض الدسم على روابط مزدوجة؛ فيُلاحَظ انخفاضٌ واضحٌ في درجة انصهارها. يمكن عن طريق الهدرجة الوساطيَّة تحويل الدسم غير المشبَعة ذات درجات الانصهار المنخفضة إلى دسم مُشبَعة ذات درجات انصهار أعلى، وتُستخدَم هذه الطريقة في الصناعة من أجل صناعة المارغرين انطلاقاً من الزيوت النباتيَّة. من الأمثلة على ذلك تكون درجة انصهار حمض الزيت الذي يحتوي على رابطة مزدوجة واحدة 13° سلسيوس، بينما تبلغ درجة انصهار حمض الشمع الذي لا يحتوي على روابط مزدوجة (مُشبَع) 70° سلسيوس، رغم أنَّ كلا الحمضين يتألَّف من ثماني عشرة ذرة كربون. تختلف الشموع عن الغليسيريدات الثلاثيَّة بأنَّ الحموض الدسمة الداخلة في تركيبها تكون عالية الوزن الجزيئي، كما أنَّ الأغوال المشكِّلة لها تكون أحاديَّة الهيدروكسيل، في حين يكون الغول في الغليسيريدات الثلاثيَّة هو الغليسيرول؛

وهو غول ثلاثي الهيدروكسيل. تمتلك الشموع صيغاً مُتعدِّدة، ولكن أشهر صيغة لها هي:

$$R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-OR'$$

حيث إنَّ OR'- الجذر الغولي. $R-\overset{\overset{O}{||}}{C}H$ – جذر الحمض الدسم.

من الأمثلة على الشموع الموجودة في الطبيعة شمع النحل وشمع كرنوبا.

إنَّ عدد الحموض الدسمة الداخلة في تركيب الغليسيريدات كبير؛ وأهمُّها حمض الشمع، حمض النخل، حمض الزيت، حمض زيت الكتَّان، حمض القنَّب وغيرها، علماً أنَّ جميع هذه الحموض الدسمة الداخلة في تركيب الشحوم الطبيعيَّة مُكوَّنة من سلسلة كربونيَّة مفتوحة تحتوي على عدد مُزدوج من ذرَّات الكربون المشبَعة أو غير المشبَعة. تكون الغليسيريدات مُتجانسة عندما تنشأ من حمض دسِم واحد، وتكون مُختلفة عندما تتكوَّن بمشاركة حموض دسِمة مُتنوِّعة. تتغيَّر نسب الحموض من دسم إلى آخر؛ إلا أنَّ كلَّ دسم يتميَّز بتركيب خاص يختلف قليلاً من عيِّنة إلى أخرى. تُشكِّل الدسم مع السكريات والبروتينات الأصناف الثلاثة الأكثر أهميَّةً في تركيب المواد الغذائيَّة؛ وهي تُستعمَل بكميَّات كبيرة كمواد أوليَّة في الصناعة. يُبيِّن الجدول المعروض في نهاية هذا الفصل بعض أنواع الحموض الدسمة الموجودة في الطبيعة.

2- الشحوم المركَّبة:

تُعَدُّ هذه الشحوم من المركَّبات البنيويَّة الأساسيَّة للخليَّة الحيَّة؛ وعلى الرغم من أنَّ كميَّتها ضئيلة مُقارنةً بالشحوم البسيطة، إلا أنَّ لها دوراً أساسيَّاً في خلايا أعضاء الجسم، كما تتميَّز عن الشحوم البسيطة بكونها قطبيَّة، حيث تحمل زمرة الفوسفات شحنة سالبة، ويحمل الأساس الآزوتي شحنة موجبة.

تشمل الشحوم المركَّبة بصورة أساسيَّة الشحوم الفوسفوريَّة Phospholipids والشحوم السكريَّة glucolipids.

8-2- اختبارات الكشف عن الشحوم

سنقوم في هذا الفصل بإجراء بعض التجارب على الشحوم التي يمكن أن تفيدنا في حياتنا العمليَّة.

تجربة (8–1): اختبار بقع الدهون Stains Test

تُشكِّل محاليل الزيوت أو الدهون بقعاً شفَّافة عند جفافها على الثياب أو على الأوراق؛ تكون دليلاً على وجودها.

أ– الأدوات والمواد اللازمة: ورقة ترشيح، زيت زيتون أو نباتي، إيتر إيتيلي.

ب– الإجراء التجريبي: ضعْ نقطة من زيت الزيتون أو الزيت النباتي المذاب في الإيتر الإيتيلي على ورقة ترشيح، واتركها حتى تجفَّ. دوِّن ملاحظاتك في دفتر عملي الكيمياء العضويَّة.

تجربة (8-2): الكشف عن عدم الإشباع في الدسم

أ– مُقدَّمة نظريَّة: يجري التفاعل في الوقت نفسه مع عدَّة دسم مختلفة، وتُسخَّن الدسم الصلبة مُسبقاً حتى تسيل. يجري الكشف عن عدم الإشباع

في هذه المركَّبات بضمِّ الهيدروجين والهالوجينات إليها. سنكتفي في هذه التجربة بضمِّ البروم واليود، حيث ينضمُّ البروم أو اليود إلى الروابط المزدوجة في الدسم السائلة.

ب– الأدوات والمواد اللازمة: دورق معايرة، سحاحة، زيت زيتون، زيت عبَّاد الشمس، مرغرين.

ج– الإجراء التجريبي: حُلَّ سنتيمترين مكعبين ($2cm^3$) من الدسم المدروسة في خمسة سنتيمترات مكعبة ($5cm^3$) من الكلوروفورم (أو رباعي كلور الكربون)، ثمَّ أضِف بعد ذلك بوساطة السحاحة ماء البروم أو اليود، قطرةً بعد قطرة؛ مع التحريك الجيِّد والمستمرِّ بالرجِّ حتى توقُّف اختفاء اللون؛ وهذا دليل ظهور فائض من الهالوجين الحرِّ. سجِّل في دفتر العملي الكميَّة المأخوذة من الهالوجين المستخدَم لكلِّ دسم على حده. ماذا تستنتج؟

ملاحظة هامَّة: ينبغي إذابة المارغرين قبل إجراء التجربة.

تجربة (8-3): اختبار انحلاليَّة الدهون **Solubility Test**

أ– مُقدَّمة نظريَّة: يختلف انحلال الدسم في المحِلاَّت المختلفة بحسب طبيعتها؛ فهي تنحلُّ بصورة مُتفاوتة في المحِلاَّت العضويَّة؛ كالإيتر والبنزن والكلوروفورم ورباعي كلور الكربون CCl_4، وإيتر البترول، وتنحلُّ بصورة جزئيَّة في الغول الإيتيلي، في حين أنها لا تنحلُّ في المحِلاَّت القطبيَّة كالماء، بل تُشكِل معها مُستحلبات **emulsions**؛ وذلك انطلاقاً من القاعدة المعروفة القائلة: "إنَّ الشبيه يُحِلُّ الشبيه".

ب– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، زيوت نباتيَّة مختلفة، كلوروفورم، إيتر إيتيلي، أسيتون، غول إيتيلي، بنزن.

ج– الإجراء التجريبي: خذْ خمسة أنابيب اختبار ، وضعْ في كلٍّ منها قطرتين من زيت الزيتون أو الزيت النباتي، ثمَّ أضِف إلى الأنبوب الأول سنتيمترين مكعبين من الإيتانول ($2cm^3$)، وإلى الأنبوب الثاني سنتيمترين مكعبين من الأسيتون، وإلى الأنبوب الثالث سنتيمترين مكعبين من الكلوروفورم، وإلى الأنبوب الرابع سنتيمترين مكعبين من الإيتر الإيتيلي وإلى الأنبوب الخامس سنتيمترين مكعبين من الماء. رُجَّ الأنابيب جيِّداً واتركها تهدأ، ولاحظ مدى انحلال الزيت في كلٍّ من هذه الأنابيب. سخِّن الأنابيب التي لم ينحلُّ فيها الزيت على حمّام مائي. ماذا تلاحظ؟ سجِّل ملاحظاتك في دفتر العملي.

ملاحظة هامَّة : إنَّ المحِلاَّت العضويَّة هي مُركَّبات سهلة الاشتعال؛ لذلك يجب أن تكون بعيدة عن أيِّ لهب.

تجربة (8–4): تجربة الاستحلاب Emulsion Test

أ– مُقدَّمة نظريَّة: إنَّ الاستحلاب هو عمليَّة انتشار قطرات أحد السائلين الممزوجين مع بعضهما في السائل الآخر. تحدث هذه العمليَّة عند محاولة مزج سائلين لا ينحلان مع بعضهما؛ وهذا يؤدِّي إلى انتشار أحد السائلين على شكل قُطيرات دقيقة في الآخر مُشكِّلةً مُستحلَباً. عادةً لا تدوم المستحلبات طويلاً، إذ تتجمَّع بعد انقضاء فترة قصيرة قُطَيراتُ السائل المتبعثرة مُشكِّلةً مع السائل الأصلي سائلاً من طورين. إنَّ إضافة بعض المواد تؤدِّي إلى ثبات المستحلَب مدَّةً أطولَ، ونُسمِّي هذه المواد موادَ مساعدة على الاستحلاب،

مثل كربونات الصوديوم والصابون والبروتينات والحموض الصفراوية...الخ.
تتلخَّص آليَّة عمل المواد المساعدة على الاستحلاب بإحاطة جزيئاتها بالقُطَيرات المنتشرة داخل السائل الأصلي؛ وهذا ما يمنع عودتها إلى التجمُّع من جديد.

ب– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، زيت الزيتون، زيت نباتي، محلول الصابون تركيزه (2%)، محلول كربونات الصوديوم (2%).

ب– الإجراء التجريبي: خذْ ثلاثة أنابيب اختبار، وأضِفْ إلى كلٍّ منها نصف سنتيمتر مكعب ($0.5cm^3$) من زيت الزيتون أو الزيت النباتي، ثمَّ أضِف إلى الأنبوب الأول سنتيمترين مكعبين من الماء المقطَّر، وإلى الأنبوب الثاني سنتيمترين مكعبين من محلول كربونات الصوديوم (2%)، وإلى الثالث سنتيمترين مكعبين من محلول الصابون (2%). رُجَّ الأنابيب الثلاثة بصورة جيِّدة، ولاحظ في أيِّ الأنابيب يتشكَّل المستحلَب. دوِّن ملاحظاتك في دفتر عملي الكيمياء العضويَّة الخاص بك.

تجربة (8-5): اختبار الحموضة

أ– يحتوي الزيت أو الدهن الطبيعي على بعض الحموض الدسمة الحرَّة التي يمكن الكشف عنها باستخدام المشعِرات المناسبة.

ب– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، كلوروفورم، كاشف أحمر الميتيل، محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1%)، حمض الزبدة، حمض الزيت، زيت زيتون أو زيت نباتي.

ج– الإجراء التجريبي: حضِّرْ أنبوبيْ اختبار، وضعْ في الأول نصف غرام من حمض دسم، وفي الثاني نصف غرام من الزيت الطازج. أضِف إلى كلٍّ من الأنبوبين 5 سنتيمترات مكعبة من الكلوروفورم، واخلط حتى تمام الانحلال. أضِفْ بحذر محلول أحمر الميتيل إلى كلِّ أنبوب حتى ظهور اللون الأحمر. اخلطْ وأضِفْ إلى كلِّ أنبوب نقطتين من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1%). لاحظْ تغيُّر الألوان. ماذا تستنتج؟ سجِّلْ ملاحظاتك في دفتر العملي.

تجربة (6-8): اختبار التصبُّن Sapofinication Test

أ– مُقدَّمة نظريَّة: تتميَّز الغليسيريدات الثلاثية بتحلُّلها السريع في الأوساط القلويَّة أو بتأثير الأنزيمات (كما يحدث في الأمعاء) إلى الغليسيرول و الحموض الدسمة التي تتفاعل مع القلوي، مُرسِّبةً أملاح الحموض. يُطلَق على هذه الأملاح اسم الصابون؛ ويُسمَّى التفاعلُ الحاصلُ التصبُّنَ. يمكن إجراء هذا التفاعل مع القلويَّات المختلفة كي نحصل على أنواع مختلفة من الصابون؛ فمثلاً يتميَّز الصابون الصوديومي بقساوته في حين يكون الصابون البوتاسيومي ليِّناً؛ وكلاهما مُنحلٌّ بصورة جيِّدة في الماء، أما الصابون الكالسيومي والصابون المغنزيومي فيتميَّزان بضآلة ذوبانهما في الماء:

$$\begin{array}{l} R_1-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2 \\ R_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH \\ R_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2 \end{array} \quad 3NaOH \longrightarrow \quad \begin{array}{l} R_1-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\text{-}Na \\ R_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\text{-}Na \\ R_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O\text{-}Na \end{array} \quad \begin{array}{l} H_2C-OH \\ HC-OH \\ H_2C-OH \end{array}$$

غليسرول صابون صوديومي

يتفاعل الصابون مع الحموض المعدنيَّة، مثل حمض كلور الماء، مُعطِياً حموضاً دسمة حرَّة. يتفاعل الصابون الصوديومي أو البوتاسيومي مع أملاح الكالسيوم والمغنزيوم؛ وهذا يؤدِّي إلى ترسيب صابون كالسيومي (أو مغنزيومي) غير ذوَّاب، لذلك فإنَّ المياه التي تحتوي على نسبة عالية من الكالسيوم، أي المياه العسِرة (المياه القاسية) تُرسِّب الصابون؛ وهذا يؤدِّي بدوره إلى انخفاض فعاليَّته التنظيفيَّة:

$$2R\text{-}COONa + CaCl_2 \rightarrow RCOO)_2Ca\downarrow + 2NaCl$$

ب– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، حامل أنابيب اختبار، حمَّام مائي، مواد دسمة (زيوت، دهون)، محلول (5%) هيدروكسيد الصوديوم في الغول الإيتيلي، حمض كلور الماء المركَّز، كلور الكالسيوم (2%)، كبريتات المغنزيوم (10%)، ماء مُقطَّر.

ج– الإجراء التجريبي: ضعْ في أنبوب اختبار 0.5 سنتيمتر مكعب من الزيت (أو قطعة صغيرة من الدهن)، وأضِفْ إليه 5 سنتيمترات مكعبة من محلول هيدروكسيد الصوديوم (5%) في الغول الإيتيلي.سخِّن الأنبوب في حمَّام مائي عند درجة الغليان مُدَّة خمس دقائق، ثمَّ برِّد الأنبوب وافصل الراسب بالإبانة. خذْ قسماً من الصابون المتشكِّل وضعْه في أنبوب اختبار، وأضِفْ إليه نحو 10 سنتيمترات مكعبة من الماء المقطَّر. سخِّن بلطف مع المزج، ولاحظ تشكُّل الرغوة الكثيفة. برِّد الأنبوب، واحتفظ بمحلول الصابون من أجل إجراء الاختبارات الآتية:

1- ضع في أنبوب اختبار سنتيمترين مكعبين ($2cm^3$) من محلول الصابون، وأضِف إليهما ثلاث قطرات من حمض كلور الماء المركَّز. لاحظ انفصال الحموض الدسمة على شكل جسم صلب عند التبريد.

2- خذ أنبوبيْ اختبار، وأضِف إلى كلٍّ منهما سنتيمترين مكعبين ($2cm^3$) من محلول الصابون، ثمَّ أضِف إلى الأنبوب الأول ثلاث قطرات من محلول كلوريد الكالسيوم (2%)، وإلى الأنبوب الثاني ثلاث قطرات من كبريتات المغنزيوم (10%). لاحظ حدوث عمليَّة الترسيب ومقدار الرغوة، وسجِّل ملاحظاتك في دفتر العملي الخاص بك.

تجربة (8-7): اختبار الكشف عن الغشِّ في زيت الزيتون

أ– مُقدَّمة نظريَّة: يحصل الغشُّ في زيت الزيتون من خلال خلطه مع الزيوت النباتيَّة الأرخص منه ثمناً، مثل زيت عبَّاد الشمس أو زيت بذر القطن أو زيت السمسم أو زيت دوَّار القمر.

ب– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، زيت الزيتون، زيت القطن، زيت السمسم، زيت دوَّار القمر، زيت الصويا.

جـ– الإجراء التجريبي:

1- ضعْ في أنبوب اختبار نصف سنتيمتر مكعب ($0.5cm^3$) من زيت الزيتون المراد فحصه، وأضِف إليه نصف سنتيمتر مكعب آخر ($0.5cm^3$) من حمض الآزوت المركَّز. رُجَّ محتوى الأنبوب جيِّداً واتركه يهدأ. يُعطي زيت الزيتون النقي الذي لا يوجد غشٌّ فيه لوناً أخضر زيتونيَّاً، أما إذا ظهرت الألوان الأخرى؛ كاللون البني المحمرِّ أو الأصفر أو الرمادي ولم يظهر اللون الأخضر

الزيتوني، فإنَّ ذلك يدلُّ على وجود الغشِّ في هذا الزيت، أي إنَّ الزيت المدروس هو خليطٌ من عدَّة زيوت. أعِد الاختبار السابق مع زيت الزيتون الحاوي على زيوت أخرى، كزيت السمسم، زيت القطن، زيت دوَّار القمر، أو زيت الصويا، وسجِّل في دفتر العملي الألوان التي تظهر.

2- من أجل الكشف عن وجود زيت القطن في زيت الزيتون، ضع في أنبوب اختبار سنتيمتراً مكعباً واحداً من زيت الزيتون، وأضِف إليه سنتيمتراً مكعباً واحداً من البيريدين، ثمَّ رُجَّ المزيج وسخِّنه حتى الغليان. لاحظ ظهور لون أحمر في حال احتواء زيت الزيتون على زيت القطن.

تجربة (8-8): الكشف عن الحموض الدسمة غير المشبَعة

أ– مُقدَّمة نظريَّة: تتميَّز الحموض الدسمة غير المشبَعة، مثل حمض الزيت بتفاعلها مع الهالوجينات أو الهيدروجين أو مع المؤكسِدات، مثل فوق منغنات البوتاسيوم بسبب وجود الرابطة المزدوجة وخضوع الحمض الدسم لتفاعل الضمِّ، مُؤدِّياً إلى إشباعها عند التفاعل مع الهالوجينات أو الهيدروجين أو تحطيمها، كما يحصل في التفاعل مع المؤكسِدات القويَّة، مُعطيةً حموضاً أحادية وثنائيَّة الكربوكسيل:

$$R-CH=CH-(CH_2)_n-COOH + 2\,Br \longrightarrow R-CH(Br)-HC(Br)-(CH_2)_n-COOH$$

$$R-CH=CH-(CH_2)_n-COOH + 2\,H \longrightarrow R-CH_2-CH_2(CH_2)_n-COOH$$

$$H_3C-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH + 3\,KMnO_4 \longrightarrow$$

$$H_3C-(CH_2)_4-COOH + HOOC-CH_2-COOH + HOOC-(CH_2)_7-COOH + MnO_2$$

حمض الكبروئيك   حمض المالوئيك   حمض الأزيلانيك   لون بني

ب– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، محاليل زيت زيتون أو زيت نباتي أو حمض الزيت أو حمض الشمع في الغول الإيتيلي، محلول فوق منغنات البوتاسيوم $KMnO_4$ ذو التركيز(1%).

ج– الإجراء التجريبي: خذْ ثلاثة أنابيب، وضعْ في الأول $2cm^3$ من محلول زيت الزيتون أو الزيت النباتي، وضعْ في الثاني $2cm^3$ من من محلول حمض الزيت، وفي الثالث $2cm^3$ من محلول حمض الشمع، ثمَّ أضِفْ إلى محتوى كلٍّ أنبوب قطرتين من محلول فوق منغنات البوتاسيوم (1%). لاحظْ الألوان، ماذا تستنتج؟ سجِّلْ ملاحظاتك في دفتر العملي.

3-8- تحديد بعض القرائن الكيميائيَّة للشحوم

يُستخدَم في الكيمياء العضويَّة عددٌ من المقادير تُسمَّى القرائن؛ وهي سهلة القياس بصورة عامَّة، وتُعطي معرفتها علاماتٍ دقيقةً عن المادَّة المدروسة.

سنقوم فيما يلي بإجراء بعض التجارب بهدف تحديد بعض القرائن الكيميائيَّة الهامَّة للشحوم؛ وهذه القرائن هي قرينة الحموضة، قرينة اليود، قرينة التصبُّن والأسترة، وقرينة الأكسدة.

تجربة (8-9): تحديد قرينة الحموضة Acid Number

أ– تعريف: تُحدِّد قرينة الحموضة أو الرقم الحمضي درجة الحموضة في المادَّة، وتُعرَّف بأنها كميَّة هيدروكسيد البوتاسيوم KOH (مُقدَّرةً بالميلي غرام) اللازمة لتعديل الحموض الدسمة الحرَّة الموجودة في غرامٍ واحد من المادَّة الدسمة؛ وهي تتناسب عكساً مع جودة الزيت، كونها تشير بوضوح إلى مدى التحلُّل الحاصل في الزيت أو الدهن؛ وبذلك تفيدنا قرينة الحموضة في

تحديد نوعيَّة الزيوت، فمثلاً إذا كان الزيت معصوراً من بذورٍ ناضجة، فإنَّ كميَّة الحموض الدسمة الحرَّة فيه تكون قليلة، بينما تكون كميَّة هذه الحموض أكثر في الزيت المُستحصَل من البذور الفجَّة. كما أنَّ حفظه وتخزينه طويلاً يؤدِّيان إلى تفكُّك الغليسيريدات؛ وهذا يؤدِّي بدوره إلى تراكم كميَّة من الحموض الدسمة الحرَّة فيه؛ وبالتالي ازدياد قرينة حموضته، الشيء الذي ينعكس سلباً على المواصفات النوعيَّة له. يعتمد مبدأ تحديد قرينة الحموضة على تعديل الحموض الدسمة الحرَّة الموجودة في الزيت بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم ذي العيار (0.1N) نظامي، والذي يُفضَّل على هيدروكسيد الصوديوم، لأنَّ الأول يُعطي بتفاعله مع الحموض الدسمة صابوناً بوتاسيوميَّاً أسهلَ انحلالاً في شروط التجربة.

ب– الأدوات والمواد اللازمة: دورق (أرلينة) سعته 250 سنتيمتراً مكعباً، أسطوانة مُدرَّجة، قطَّارة مواد، ماصَّة معايرة، سحاحة، زيت زيتون أو أي زيت نباتي أو دسم حيواني، مزيج إيتانول– إيتر إيتيلي (بنسبة 1:1)، فينول فتالئين، محلول إيتانولي (96%) لهيدروكسيد البوتاسيوم ذي العيار (0.1N) نظامي.

ج– الإجراء التجريبي: ضعْ في دورق جاف ونظيف (أرلينة جافة) سعته 250 سنتيمتراً مكعباً، وزناً مُحدَّداً بدقَّة؛ بحيث يتراوح ما بين (2-3) غرام من الزيت بوساطة ميزان تحليلي، وحُلَّها في حوالى (15-25) سنتيمتر مكعب من مزيج إيتانول– إيتر إيتيلي بنسبة (1:1)، تمَّ تعديله مُسبقاً. بعد إضافة مزيج (الإيتانول– إيتر) إلى الزيت أضِف قطرتين من الفينول فتالئين، وحرِّك المزيج

حتى تمام انحلال الزيت، علماً أنَّ لون المحلول يجب ألا يكون وردياً، بل شفافاً مُصفرَّاً قليلاً. عاير الحموض الدسمة الحرَّة الموجودة في الزيت داخل الدورق بالمحلول الإيتانولي لهيدروكسيد البوتاسيوم (0.1N) نظامي بوساطة السحاحة وحتى ظهور اللون الوردي الخفيف، مع ثباته مُدَّة حوالى 30 ثانية مع التحريك المستمر، ثمَّ احسبْ قرينة الحموضة من العلاقة الآتية:

$$X = \frac{N \times V \times 56.1}{a}$$

حيث إنَّ:

X: قرينة الحموضة أو الرقم الحمضي.

N: عيار المحلول الإيتانولي لهيدروكسيد البوتاسيوم KOH (0.1N) نظامي.

V: حجم المحلول الإيتانولي لهيدروكسيد البوتاسيوم (0.1N)، المُستهلَك من السحاحة؛ مُقدَّراً بالسنتيمتر المكعب (cm^3).

56.1: قيمة الميلي مكافئ الغرامي من هيدروكسيد البوتاسيوم، مُقدَّرةً بالميلي غرام (mg).

a- وزن العيِّنة المدروسة من الزيت الموجودة في الدورق، مُقدَّراً بالغرام (g).

ملاحظات مُهمَّة:

1- يُعدَّل مزيج الإيتانول والإيتر بوساطة المحلول الإيتانولي لهيدروكسيد البوتاسيوم (0.1N) نظامي مع إضافة ثلاث قطرات من الفينول فتالئين، حتى يصبح لون المشعِر وردياً خفيفاً؛ يُضاف بعدها إلى الوعاء لحلِّ المادَّة

الدسمة؛ وبذلك يكون قد تمَّ تعديل أية حموضة في الوسط المُحِلِّ ناتجة عن غير المادَّة الدسمة المراد اختبارها.

2- تبلغ قيمة المكافئ الغرامي لهيدروكسيد البوتاسيوم (56.1) غرام؛ وبذلك فإنَّ قيمة الميلي مكافئ غرامي تساوي (56.1) ميلي غرام.

3- تُقدَّر حموضة الزيوت والدهون في الصناعة بطريقة أخرى؛ وهي حساب النسبة المئويَّة للحموض الحرَّة الموجودة في هذه الزيوت والدهون؛ مُقدَّرةً كحمض زيت أو حمض أولييك (oleic acid)، ويجري حسابها على أساس أنَّ عدد ميلي مُكافئات البوتاسيوم اللازمة لتعديل حموضة 100 غرام من المادَّة الدسمة هو نفسه عدد ميلي مكافئات حمض الزيت في تلك العيِّنة من المادَّة الدسمة (الدهنيَّة)؛ وبذلك تُحسَب النسبة المئوية لحمض الزيت في العيِّنة المدروسة باستخدام العلاقة الآتية:

$$\overline{X} = 0.282 \times N \times V \times \frac{100}{a}$$

حيث إنَّ:

$\overline{X}$ **: النسبة المئوية للحموض الدسمة الحرَّة في العيِّنة المدروسة، مُقدَّرةً كحمض زيت (حمض أولييك) Oleic acid.**

N: عيار محلول هيدروكسيد البوتاسيوم KOH المُستخدَم في المعايرة؛ وقيمته في التجربة هي (0.1N) نظامي.

V: حجم محلول هيدروكسيد البوتاسيوم (0.1N) اللازم لتعديل حموضة العيِّنة المدروسة؛ مُقدَّراً بالسنتيمتر المكعب (cm^3).

0.282: قيمة الميلي مكافئ الغرامي لحمض الزيت، مُقدَّراً بـ (mg).

a– وزن العيِّنة المدروسة من الزيت، مُقدَّراً بالغرام (g).

4- تتراوح حموضة الزيوت، مُقدَّرةً كحمض أولييك (حمض زيت) ما بين 2.8-0.2 غرام في 100 غرام زيت (0.2-2.8%)؛ وذلك تبعاً لجودة أو نوعيَّة الزيت وعمره وطريقة حفظه ودرجة نضج الثمار. فزيت الزيتون مثلاً ذو النوعيَّة الجيِّدة لا تتجاوز حموضته (1.5%)، مُقدَّرةً كحمض أولييك.

تجربة (8-10): تحديد قرينة اليود أو الرقم اليودي Iodine Number

أ– مُقدَّمة نظريَّة: تتعلَّق درجة عدم الإشباع في المادَّة الدسمة (الدهنية) بكميَّة الحموض الدسمة غير المُشبَعة الموجودة فيها. تخضع الروابط المزدوجة لتفاعلات الضمِّ؛ فكلُّ رابطة مُزدوجة قادرة على ضمِّ ذرتي هالوجين؛ ولذلك يجري اعتماد اليود لتحديد درجة عدم الإشباع، حيث أُطلِق على هذه الطريقة اسم قرينة اليود. تُحدِّد قرينة اليود كميَّة اليود (مُقدَّرةً بالغرامات) اللازمة لإشباع الروابط المزدوجة في 100 غرام من المادَّة الدسمة. تُعَدُّ قرينة اليود من أهمِّ القرائن الكيميائية للزيوت؛ فهي تُحدِّد كما أسلفنا درجة عدم الإشباع في هذه الزيوت، والتي تُعدُّ من أسباب التغيُّرات التي تطرأ على هذه الزيوت نتيجة الحفظ والمعالجة الغذائيَّة والتكنولوجيَّة.

ب– الأدوات والمواد اللازمة: أنابيب اختبار، حامل أنابيب الاختبار، مِلقط أنابيب، ماصَّة معايرة سعتها 10 سنتيمترات مكعبة، دورقان سعة كلٍ منهما 250 سنتيمتراً مكعباً، سحاحة، اسطوانة مُدرَّجة سعتها 100 سنتيمتر مكعب، دورق معايرة سعته 1000 سنتيمتر مكعب، ميزان تحليلي، زيت نباتي،

إيتانول، محلول إيتانولي (96%) لليود عياره (0.2N)، محلول النشاء (0.5%)، محلول تيوكبريتات الصوديوم $Na_2S_2O_3$ ذو العيار (0.1N).

ملاحظة : يُحضَّر المحلول الإيتانولي لليود بحلِّ 25.4 غرام من اليود في الإيتانول (96%) في دورق معايرة، ويُتمَّم الحجم الكلي للمحلول إلى 1000 سنتيمتر مكعب.

جـ- الإجراء التجريبي: ضعْ في دورق جاف سعته 250 سنتيمتراً مكعباً ذي فوهة مُصنفرة وسدادة مُصنفرة وزناً مُعيَّناً موزوناً بدقَّة (حوالي خمس قطرات) من الزيت المدروس. أضف 25 سنتيمتراً مكعباً من الإيتانول لحلِّ العيِّنة، وسخِّن الدورق على حمّام مائي لتسريع انحلال الزيت إذا كان الانحلال سيِّئاً. أضِف 12.5 سنتيمتر مكعب من المحلول الإيتانولي لليود (0.2N) المحضَّر سابقاً، وامزجْ محتوى الدورق جيِّداً، ثمَّ أضِف 100 سنتيمتر مكعب من الماء المقطَّر. امزج جيِّداً وسُدَّ الدورق بسدادة مُصنفَرة. انتظرْ مدَّة خمس دقائق ثمَّ عايرْ محتوى الدورق بمحلول تيوكبريتات الصوديوم (0.1N) حتى ظهور اللون الأصفر الخفيف. أضِف بعد ذلك عدَّة نقاط من النشاء كمُشعِر (حوالى سنتيمتر مكعب واحد)، واستمرَّ بالمعايرة حتى زوال اللون الأزرق بكامله. خذْ دورقاً ثانياً سعته 250 سنتيمتراً مكعباً أيضاً، وضعْ فيه 25 سنتيمتراً مكعباً من الإيتانول فقط (التجربة الخالية)، ثمَّ أضِف إليها 12.5 سنتيمتر مكعب من المحلول الإيتانولي لليود (0.2N) المحضَّر سابقاً، وامزجْ محتوى الدورق جيِّداً، ثمَّ أضِف 100 سنتيمتر مكعب من الماء المقطَّر. امزج جيِّداً وسُدَّ الدورق بسدادة مُصنفَرة. انتظرْ مدَّة خمس دقائق ثمَّ عايرْ محتوى الدورق

بمحلول تيوكبريتات الصوديوم (0.1N) حتى ظهور اللون الأصفر الخفيف. أضِف بعد ذلك عدَّة نقاط من النشاء كمُشعِر (حوالى سنتيمتر مكعب واحد)، واستمرَّ بالمعايرة حتى زوال اللون الأزرق بكامله. إنَّ الفرق بين كميَّة تيوكبريتات الصوديوم اللازمة لمعايرة التجربة الخالية وتجربة العيِّنة المدروسة (عيِّنة الزيت)، يُعبِّر عن كميَّة اليود التي تمَّ انضمامها إلى الروابط المزدوجة (المضاعفة) في الزيت.

احسب قرينة اليود مُستخدِماً العلاقة الآتية:

$$\mathbf{Y = \frac{N(V2 - V1) \times 0.127 \times 100}{a}}$$

حيث إنَّ:

Y: قرينة اليود لعيِّنة الزيت المدروسة.

N: عيار محلول تيوكبريتات الصوديوم المستخدَم للمعايرة (0.1N).

V1: حجم محلول كبريتات الصوديوم (0.1N) المستهلَك لمعايرة العيِّنة المدروسة من الزيت (الدورق الأول)، مُقدَّراً بالسنتيمتر المكعب (cm^3).

V2: حجم محلول تيوكبريتات الصوديوم (0.1N) الذي تمَّ استهلاكه لمعايرة التجربة الخالية (الدورق الأول)، مُقدَّراً بالسنتيمتر المكعب (cm^3).

0.127: قيمة الميلي مكافئ غرامي من اليود، مُقدَّرةً بالميلي غرام (mg).

a: وزن عيِّنة الزيت المدر وسة، مُقدَّراً بالغرام (g).

ملاحظة هامَّة: عند إجراء الحسابات أخذنا بالحسبان أنَّ كلَّ سنتيمتر مكعب واحد من محلول تيوكبريتات الصوديوم ذي العيار (0.1N) يعادل سنتيمتراً مكعباً واحداً من محلول اليود ذي العيار (0.1N).

تجربة (8–11): تحديد قرينة التصبُّن و الأسترة

Saponification And Esterfication Number

أ– مُقدَّمة نظريَّة: يجري تحديد الإسترات– ومنها إسترات الحموض الدسمة العليا مع الغليسيرين– كميَّاً من خلال حساب قرائن تصبُّنها؛ وذلك بحلمهتها في وسط قلوي. يُعرَف هذا التفاعل بالتصبُّن، حيث يتشكَّل نتيجةً لهذا التفاعل ملح الحمض الموافق والغول؛ تبعاً للمعادلتين الآتيتين:

$$R\text{-}COO\text{-}\acute{R} + H_2O \rightarrow RCOOH + \acute{R}\text{-}OH$$

$$RCOOH + KOH \rightarrow RCOOK + H_2O$$

تُعرَّف قرينة التصبُّن (أو رقم التصبُّن) Z بأنها عدد الميلي غرامات من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH اللازمة لتصبُّن جميع الحموض الدسمة الحرَّة، والمرتبطة على شكل غليسيريدات في غرام واحد من المادَّة الدسمة. تفيدنا قيمة قرينة التصبُّن في إعطاء فكرة أوليَّة عن الكتلة الجزيئيَّة (الوزن الجزيئي) molecular mass للحموض الدسمة الداخلة في تركيب الغليسيريدات؛ لذلك فهي تُعَدُّ مقياساً لمتوسِّط الكتلة الموليَّة لحموض المادَّة الدسمة. أما قرينة الأسترة Ź فتُعرَّف بأنها عدد الميلي غرامات من هيدروكسيد البوتاسيوم KOH اللازمة لمعايرة الحموض الدسمة المرتبطة على شكل غليسيريدات

في غرام واحد من المادَّة الدسمة. يتَّضح من ذلك أنه يمكن تحديد قرينة الأسترة من خلال حساب الفرق بين قرينة التصبُّن وقرينة الحموضة، أي:

$$Ź = Z - X$$

ب– الأدوات والمواد اللازمة: دورقان سعة كلٍّ منهما 250 سنتيمتراً مكعباً،ميزان تحليلي، سحاحة، ماصَّة، مُبرِّد هوائي، حمَّام مائي، مادَّة دسمة (زيت نباتي)، محلول إيتانولي لهيدروكسيد البوتاسيوم (0.5N)، فينول فتالئين، حمض كلور الماء (0.5N).

جـ– الإجراء التجريبي: ضع في دورق سعته 250 سنتيمتراً مكعباً 0.5 غرام من مادَّة دسمة موزونة بدقَّة، وفي دورق ثانٍ 0.5 سنتيمتر مكعب من الماء (التجربة الخالية)، ثمَّ أضِف بدقَّة بوساطة السحاحة إلى كلٍّ منهما 15 سنتيمتراً مكعباً من المحلول الإيتانولي لهيدروكسيد البوتاسيوم (0.5N).

زوِّد كلاً من الدورقين بمبِّرد هوائي (يمكن لهذا الغرض استعمال أنبوب زجاجي طويل بدلاً من المبرِّد)؛ مع ضرورة وضع عدَّة أنابيب شعريَّة في كلٍّ منهما كمُنظِّمات حراريَّة، ثمَّ سخِّنهما على حمَّام مائي بدرجة الغليان مُدَّة 30- 45 دقيقة مع التحريك المستمرِّ، والانتباه إلى أنَّ غليان المحلول يجب أن يجري بهدوء شديد؛ بحيث يجري رفع الحوجلة قليلاً عن الحمَّام المائي عند شدَّة الغليان. أضِف بعد انتهاء التصبُّن إلى كلٍ من الدورقين 3- 4 قطرات من الفينول فتالئين، ثمَّ عاير بعد ذلك كلَّ دورق بمحلول حمض كلور الماء ذي العيار (0.5N) حتى لحظة زوال اللون الوردي.

احسب قرينة التصبُّن من العلاقة الآتية:

$$Z = \frac{(V_2 - V_1) \times 28.05}{a}$$

حيث إنَّ:

Z : قرينة التصبُّن.

V_1:حجم حمض كلور الماء الذي تمَّ استهلاكه لمعايرة تجربة العيِّنة المدروسة مُقدَّراً بالسنتيمتر المكعب (cm^3).

V_2: حجم حمض كلور الماء الذي تمَّ استهلاكه لمعايرة التجربة الخالية، مُقدَّراً بالسنتيمتر المكعب (cm^3).

V_2-V_1: حجم حمض كلور الماء اللازم لمعايرة هيدروكسيد البوتاسيوم الذي تفاعل مع المادَّة الدسمة، مُقدَّراً بالسنتيمتر المكعب (cm^3).

28.05: عدد ميلي غرامات هيدروكسيد البوتاسيوم المكافئة لسنتيمتر مكعب واحد من محلوله ذي العيار (0.5N).

a: وزن المادَّة الدسمة المدروسة مُقدَّراً بالغرام.

ملاحظة: كلُّ سنتيمتر مكعب واحد من محلول KOH ذي العيار (0.5N) نظامي يُكافئ سنتيمتراً مكعباً واحداً من محلول HCl ذي العيار (0.5N).

أما قرينة الأسترة فاحسبها من العلاقة الآتية المذكورة سابقاً، وهي:

$$Ź = Z - X$$

حيث إنَّ:

Ź: قرينة الأسترة.

Z: قرينة التصبُّن.

X: قرينة الحموضة.

ملاحظة هامَّة : ينبغي ملاحظة الفرق الأساسي بين قرينة الحموضة وقرينة التصبُّن من جهة؛ وقرينة اليود من جهة أخرى، حيث إنَّ قرينتي الحموضة والتصبُّن تُعبِّران عن عدد الميلي غرامات من أجل غرام واحد (نسبة ألفيَّة)، أمَّا قرينة اليود فتُعبِّر عن عدد الغرامات في **100** غرام (أي نسبة مئويَّة).

تجربة **(8-12)**: تحديد قرينة الأكسدة **Oxidation number**

أ- مُقدَّمة نظريَّة: تتعرَّض الحموض العضويَّة غير المشبَعة في الدسم بسهولة إلى الأكسدة تحت تأثير أوكسجين الهواء أو الرطوبة أو الضوء أو بعض الأنزيمات، وتتشكَّل فوق الأكاسيد التي تتفكَّك مُعطيةً الأوكسجين الذري وأكاسيد الحموض. يتحوَّل الأوكسجين الذري بوجود الماء إلى الماء الأوكسجيني H_2O_2 والأوزون O_3. تتحدَّد قرينة الأكسدة كميَّاً بتحديد كميَّة فوق الأكاسيد الموجودة في الزيت النباتي الذي يعتمد على تشكُّل اليود الحرِّ، نتيجةً لتفاعل فوق الأكاسيد مع يود البوتاسيوم في وسط حمضي.

تُعرَّف قرينة الأكسدة بأنها عدد غرامات اليود I_2 التي تتحرَّر بوساطة فوق الأكاسيد الموجودة في **100** غرام من الزيت.

ب- الأدوات والمواد اللازمة: سحاحة سعتها $(25cm^3)$ ، مِلقط للسحاحة، دورق سعته $(200cm^3)$ ، مقياس مُدرَّج سعته $(25cm^3)$، كأس سعتها $(200cm^3)$، زيت نباتي أو زيت زيتون، حمض الخلِّ الثلجي، كلوروفورم،

محلول مُشبَع ليود البوتاسيوم، محلول تيوكبريتات الصوديوم (0.002N) نظامي، مطبوخ النشاء مُحضَّر حديثاً.

ج- الإجراء التجريبي: ضع غرامين من الزيت في دورق سعته ($200cm^3$) ، وحُلَّه في ($20cm^3$) من مزيج حمض الخلِّ الثلجي والكلوروفورم (بنسبة حجميَّة 1:2). أضِف بعد ذلك ($5cm^3$) من محلول مُشبَع ليود البوتاسيوم. أغلق الدورق بعد رجِّ المزيج وضعه في مكان مُظلم مُدَّة عشر دقائق، ثمَّ أضِف بعدها ($50cm^3$) من الماء المقطَّر. عاير اليود المتشكِّل بوساطة محلول تيوكبريتات الصوديوم (0.002N) نظامي؛ مع إضافة محلول النشاء كمُشعِر. قمْ في الوقت نفسه بإجراء التجربة الخالية (أي دون إضافة الزيت).

احسب قرينة الأكسدة من العلاقة الآتية:

$$\mathbf{OX} = \frac{\mathbf{N\,(V2 - V1) \times 0.127 \times 100}}{\mathbf{a}}$$

N: عيار محلول تيوكبريتات الصوديوم المستخدَم للمعايرة (0.1N).

V1: حجم محلول تيوكبريتات الصوديوم (0.1N) الذي تمَّ استهلاكه لمعايرة لمعايرة العيِّنة المدروسة من الزيت، مُقدَّراً بالسنتيمتر المكعب (cm^3).

V2: حجم محلول تيوكبريتات الصوديوم (0.1N) الذي تمَّ استهلاكه لمعايرة التجربة الخالية، مُقدَّراً بالسنتيمتر المكعب (cm^3).

0.127: قيمة الميلي مكافئ غرامي من اليود، مُقدَّرةً بالميلي غرام (mg).

a: وزن عيِّنة الزيت المدر وسة، مُقدَّراً بالغرام (g).

ملاحظة هامَّة: عند إجراء الحسابات أخذنا بالحسبان أنَّ كلَّ سنتيمتر مكعب واحد من محلول تيوكبريتات الصوديوم ذي العيار (0.1N)، يُعادل سنتيمتراً

مكعباً واحداً من محلول اليود ذي العيار **(0.1N)**؛ وهذا الأمر جرى تطبيقه أيضاً في تجربة تحديد قرينة اليود.



بعض أنواع الحموض الدسمة الموجودة في الطبيعة.

الاسم الشائع	عدد ذرات الكربون	الصيغة العامة	مكان وجودها

حمض الزبدة	Butyric	4	$CH_3(CH_2)_2$-COOH	في الزبدة
حمض الميريستيك (جوز الطيب)	Myristic	14	$CH_3(CH_2)_{12}$-COOH	في الحليب والدسم النباتي
حمض الأراشيديك (الفول السوداني)	Arachidic	20	$CH_3(CH_2)_{18}$-COOH	في الفستق
حمض اللينوليك (الكتان)	Linoleic	18	$CH_3(CH_2)_4$-CH=CH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7$--COOH	في الزيوت
حمض الكابروئيك (الماعز)	Caproic	6	$CH_3(CH_2)_4$-COOH	في الزبدة والحليب وزيت جوز الهند
حمض الكابريك	Capric	10	$CH_3(CH_2)_8$-COOH	
حمض اللاوريك (الغار)	Lauric	12	$CH_3(CH_2)_{10}$-COOH	
حمض البالميتيك (النخيل)	Palmitic	16	$CH_3(CH_2)_{14}$-COOH	في الدهون الحيوانية والنباتية
حمض الستياريك (الشمع)	Stearic	18	$CH_3(CH_2)_{16}$-COOH	
حمض الأوليك (الزيت)	Oleic	18	$CH_3(CH_2)_7$-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH	في الزيوت النباتية
حمض اللينوليك (الكتان)	Linoleic	18	$CH_3(CH_2)_4$-CH=CH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7$--COOH	في الزيوت
حمض اللينولينيك (القنب)	linolenic	18	CH_3CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH-CH-$(CH_2)_7$--COOH	في الزيوت النباتية والحيوانية



الفصل التاسع

طرائق التحليل الكروماتوغرافي والاستخلاص

Chromatographic Analysis Methods And Extration



طرائق التحليل الكروماتوغرافي والاستخلاص

Chromatographic Analysis

Methods And Extraction

9-1- مُقدَّمة عامَّة

تُعَدُّ طرائق التحليل الكروماتوغرافي من الطرق الحديثة نسبياً، حيث تعود بداياتها إلى أوائل القرن العشرين ؛ وذلك على يد العالم الروسي تسفيت Cwiet الذي حاول فصل المواد الصباغيَّة المختلفة ليخضور النبات chlorophyll؛ فقام بصنع عمود زجاجي ملأه حُبيبات من كلوريد الكالسيوم، وسكب مُستخلص النبات وفوقه مُحِلاً مناسباً، فلاحظ بعد مرور مُدَّة من الزمن ظهور عدَّة مناطق مُلوَّنة في العمود؛ ومن هنا جاءت ولادة كلمة كروماتوغرافيا من الكلمة اليونانيَّة كروماتس التي تعني التمايز اللوني. لقد تطوَّر علم الكروماتوغرافيا بصورة سريعة فيما بعد، وأفادت من ذلك بقيَّة العلوم؛ ومنها الكيمياء العضويَّة حتى أصبح في وقتنا الراهن من الصعب فصل أيِّ مزيج من المركَّبات العضويَّة إلا باستخدام طرائق الفصل الكروماتوغرافيَّة المختلفة؛ وذلك للأسباب الآتية:

أ– السماح بفصل مزيج مُعقَّد من المواد المختلفة بوساطة طرائق بسيطة، سهلة وغير مُكلفة.

ب– فصل المواد المختلفة مهما كانت كميَّتها قليلة (بضع ميلي غرامات في الليتر).

ج– تنقية المواد بصورة كاملة من الشوائب.

9-2- الفصل والتحليل الكروماتوغرافي

تعتمد الكروماتوغرافيا على المبادئ العامَّة في توزيع الأطوار؛ وتتضمَّن الطريقة إزاحة انتقائيَّة لمكوِّنات طور واحد من طور آخر حالما يمرُّ خلال طورٍ ثانٍ ثابت. تُعَدُّ إزاحة مُكوِّن ما بوساطة الطور الثابت عمليَّة توازن، حيث تدخل جزيئات هذا المكوِّن ثانيةً في الطور المتحرِّك. يمكن أن يحدث فصل مُكوِّنين أو أكثر في الطور المتحرِّك عندما تكون ثوابت التوازن المتعلِّقة بتوزُّع هذه المكوِّنات بين الطورين مختلفة. بعبارةٍ أخرى فإنه بقدر ما يكون المكوِّن أكثر تشبُّثاً بالطور الثابت؛ بقدر ما تكون النسبة المئويَّة لعدد جزيئاته المتشبِّثة بالطور الثابت أعلى. أما المكوِّن الآخر الأقلُّ تشبُّثاً، فستكون النسبة المئويَّة لعدد جزيئاته في الطور المتحرِّك أعلى مما هي عليه في المكوِّن الأول. لذلك فإنَّ جزيئات المكوِّن الأقلَّ تماسكاً مع الطور الثابت ستتحرَّك فوق الطور الثابت (في اتجاه التدفُّق) بسرعة أعلى من الجزيئات الأخرى، مُؤديةً إلى هجرة المكوِّنات في مناطق منفصلة (عصابات) من الطور الثابت. يرتبط الفصل بين العصابات ارتباطاً خطيَّاً بالمسافة المقطوعة داخل العمود الكروماتوغرافي؛ وبصورة عامَّة فإنه بقدر ما تكون المسافة أطول، بقدر ما يكون الفصل أكبر. ينبغي التذكير بأنَّ فصل مزيج ما إلى مُكوِّناته بوساطة توزُّع الأطوار يتطلَّب أن تكون لمكوِّنات المزيج مُعاملات مختلفة. فإذا كانت هذه المعاملات متشابهة، فإنه يحدث فقط فصل جزئي للمكوِّنات في عصابات مُتميِّزة؛ إلا إذا ازداد طول العمود لإعطاء المكوِّنات وقتاً كافياً كي تهاجر مُنفصلةً عن بعضها.

وهكذا فإنَّ مبدأ التحليل الكروماتوغرافي يعتمد على اختلاف عامل الانتشار أو الامتصاص لمركَّب كيميائي بين طورين؛ الطور الأول ثابت أو مُثبَّت على حامل؛ و يُدعى الطور الثابت، والطور الثاني مُتحرِّك؛ ويكون في العادة غازاً أو سائلاً مؤلَّفاً من مزائج عضوية أو غير عضوية.

تعتمد سرعة انتشار أو توزُّع مُركَّب كيميائي ما على مدى ألفته لكلٍّ من الطور الثابت والطور المتحرِّك. فإن كان أكثر ميلاً للطور الثابت منه إلى الطور المتحرِّك، فإنه يتأخَّر بعمليَّة الفصل (يخرج متأخِّراً). وبالعكس إذا كان أكثر ميلاً للطور المتحرِّك فسيخرج أولاً وينفصل قبل غيره. اعتماداً على ذلك فإنَّ لكلِّ مُركَّب كيميائي يخضع لعمليَّة الفصل الكروماتوغرافي عامل انتشار أو عامل امتزاز أو عامل توزُّع مُعيَّن يُرمز له بالرمز R_f، وهو حاصل تقسيم المسافة التي قطعها المركَّب؛ بدءاً من نقطة تحميله على المسافة التي قطعها المذيب والتي تُسمَّى جبهة المحِل **solvent front**؛ وطبعاً فإنَّ حاصل القسمة هذا (R_f) يكون دائماً أصغر من الواحد. وبالنتيجة فإنَّ عمليَّة الفصل الكروماتوغرافي تحتاج إلى طورين غير قابلين للامتزاج؛ يُدعى الطور الأول الطورَ الساكن ويُسمَّى الطور الثاني الطورَ المتحرِّك. يقوم الطور المتحرِّك بجرف الحلالات المختلفة، أما الطور الساكن فيقوم بدور التأخير؛ وهذا يؤدي إلى فصل مُكوِّنات المزيج عن بعضها.

9-3- تصنيف طرائق الفصل الكروماتوغرافي

تُصنَّف طرائق الفصل الكروماتوغرافي وفق ثلاث مجموعات أساسيَّة، حيث يعتمد التصنيف الأول على الظواهر المستخدَمة في عمليَّة الفصل. أما

التصنيف الثاني فيعتمد على طبيعة الأطوار المستخدَمة، في حين يعتمد التصنيف الثالث على نوعيَّة وحدة الفصل.

9-3-1- التصنيف المعتمِد على الظواهر المستخدَمة في عمليَّة الفصل

يحدث في العمليَّة الكروماتوغرافيَّة بصورة دائمة تأثيرٌ مُتبادَل بين المواد المراد فصلها (الحلالات) والطور الساكن؛ وتبعاً لطبيعة التأثير فإننا نستطيع تقسيم الكروماتوغرافيا إلى عدَّة أنواع نذكر فيما يأتي أهمَّها:

9-3-1-1- كروماتوغرافيا الامتزاز

تعتمد هذه الطريقة على مدى تعلُّق المادَّة المراد فصلها بسطح الطور الساكن، ويحدث الارتباط بسبب نشوء روابط هيدروجينية **hydrogen bonds** أو من نوع قوى فاندرفالس **Van der Waals forces**، أو كليهما معاً في مواقع مُعيَّنة من الطور الساكن. تتنافس مُركَّبات المزيج الكيميائي على شغل أو ملء هذه المواقع، وبذلك فإنَّ المركَّب الذي يُشكِّل قوة امتزاز أكبر مع الطور الساكن سيبقى مُدَّةً أطول؛ ولكنه سيخرج في النهاية بسبب التنافس مع جزيئات الطور المتحرِّك؛ الذي يُوجد بكميَّات كبيرة ويُمتَزُّ هو الآخر على مواقع الطور الساكن الفعَّالة. تُقسَم المواد المازَّة إلى نوعين أساسيين؛ هما المواد المازَّة اللا قطبية، مثل مسحوق الفحم المنشَّط والمواد المازَّة القطبيَّة، مثل أوكسيد الألمنيوم Al_2O_3 وأوكسيد السيليسيوم SiO_2.

9-3-1-2- كروماتوغرافيا الانتشار (التوزُّع)

تعتمد هذه الطريقة على مبدأ التوزُّع أو التجزئة بين سائلين لا يمتزجان كليَّاً؛ وتحصل عمليَّة الفصل نتيجةً لاختلاف انحلاليَّة المركَّبات الكيميائيَّة المكوِّنة

للمزيج المدروس، فالمركَّب الأكثر انحلالاً في الطور الساكن سيخرج آخراً.
تتميَّز هذه الطريقة بأنَّ كلا الطورين؛ المتحرِّك والساكن يكون سائلاً.

9-3-1-3- كروماتوغرافيا التبادل الشاردي

تُستخدَم هذه الطريقة لفصل المركَّبات القابلة للتشرُّد بعكس كروماتوغرافيا الامتزاز وكروماتوغرافيا التوزُّع اللتين تُستخدَمان لفصل المواد؛ وهي بحالتها الجزيئيَّة غير المتشرِّدة. تستخدِم هذه الطريقة المركَّبات الراتنجية كطورٍ ثابت، وقد جرى في الآونة الأخيرة استخدام السيليكا المطعَّمة بمجموعات وظيفيَّة قابلة للتشرُّد للغرض نفسه. تعتمد هذه الطريقة على عمليَّة التبادل الشاردي ion exchange ما بين مُكوِّنات المزيج الكيميائية والمواقع الفعَّالة الموجودة على سطح المادَّة الصلبة والمحمَّلة بزمر مختلفة؛ وذلك بحسب نوعيَّة الشوارد المراد فصلها. لذلك تُقسم الأطوار الثابتة في هذه الطريقة إلى قسمين أساسيين:

أ- طورٍ ساكنٍ ذي تبادل شاردي مصعدي يقوم بالتبادل مع الشوارد الموجبة؛ وهو يُحمَّل عادةً بالوظائف الآتية: جذر حمض السلفونيل-الجذور الفنيلية.

ب- طورٍ ساكنٍ ذي تبادل شاردي مهبطي يقوم بالتبادل مع الشوارد السالبة؛ وهو يُحمَّل عادةً بالوظائف الآتية: جذور الأمينات أو جذر السيانيد.

تجري عمليَّة الفصل وفق هذه الطريقة بحسب قوَّة الرابطة الشارديَّة؛ فكلَّما كانت أضعف كلَّما كان خروج المركَّب الكيميائي مُتأخِّراً أكثر.

9-3-1-4- كروماتوغرافيا الزوج الشاردي

يُطبَّق هذا النوع من الكروماتوغرافيا على المركَّبات المتشرِّدة فقط. يُضاف في هذه الطريقة إلى المزيج الكيميائي المراد فصله مواد كيميائية تُدعى مُضادات التشرُّد، حيث ترتبط هذه المواد مع شوارد المركَّبات المراد فصلها، فتحوِّلها إلى الشكل غير المتشرِّد؛ يُطبَّق عليها بعد ذلك طريقة كروماتوغرافيا الامتزاز الخاصَّة بالمركَّبات غير المتشرِّدة. يُوجَد مضادات تشرُّد خاصة بالشوارد الموجبة تُدعَى مُضادات شارجبيَّة شارديَّة، ومُضادات خاصَّة بالشوارد السالبة تُدعى مُضادات شارسبيَّة شارديَّة. يمكننا أن نذكر من المضادات الشارجبيَّة الشارديَّة على سبيل المثال كلاً من $\mathbf{RCOO^-}$ و $\mathbf{RSO_3^-}$. أما المضادات الشارسبيَّة الشارديَّة فنذكر منها $\mathbf{R_4N^+}$، علماً بأنه يُوجَد أنواعٌ أخرى من الفصل الكروماتوغرافي، مثل تبادل المرتبِطات والألفة والاستبعاد، ولكنَّها أقلُّ شيوعاً وانتشاراً.

9-3-2- التصنيف المعتمِد على طبيعة الأطوار المستخدَمة

يمكننا تحت هذا التصنيف إدراج نوعين أساسيَّين من الكروماتوغرافيا؛ هما:

أ– الكروماتوغرافيا السائلة، ب– الكروماتوغرافيا الغازيَّة.

9-3-2-1- الكروماتوغرافيا السائلة

يكون الطور المتحرِّك في هذا النوع من الكروماتوغرافيا سائلاً بصورة دائمة، وتُقسَم بحسب الطور الساكن إلى الأقسام التالية:

أ– كروماتوغرافيا سائلة– سائلة: يكون الطور سائلاً مُحمَّلاً على حُبيبات صلبة (كروماتوغرافيا التوزُّع).

ب– كروماتوغرافيا سائلة– صلبة: يكون الطور الساكن حُبيبات صلبة؛ أو حُبيبات صلبة مُطعَّمة بمجموعات وظيفيَّة مختلفة.

ج– كروماتوغرافيا سائلة– هلاميَّة: يكون الطور الساكن مادَّة هلاميَّة.

يجري الفصل في الكروماتوغرافيا السائلة بوساطة الأعمدة المحشوَّة والمصنوعة عادةً من مادة الستانلس ستيل؛ التي تحتوي على حشوات مُناسبة بحسب طريقة ونوع الفصل الكروماتوغرافي المراد إجراؤه.

تُعَدُّ الكروماتوغرافيا السائلة؛ وبصورةٍ خاصَّة الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) من أوسع الطرائق انتشاراً في الآونة الأخيرة؛ وذلك بسبب سهولة التعامل معها وإمكانية فصل عدد كبير جداً من المواد عليها في أزمنة قصيرة جداً لا تتجاوز الدقائق، مع التحديد الكمِّي للمركَّبات المفصول ة بحساسيَّة كبيرة جداً. إضافةً إلى ذلك فإنَّ الكروماتوغرافيا السائلة يمكن تطبيقها على جميع أنواع طرائق الفصل الكروماتوغرافي إن كانت امتزازية أو توزُّعيَّة، أو بوساطة التبادل الشاردي، أو بطريقة الزوج الشاردي...الخ.

يتألف جهاز الكروماتوغرافيا السائلة من مِضخة مُجهَّزة بصمَّام أو أكثر يُضَخُّ من خلالها السائل (الطور المتحرِّك) لكي يمرَّ على عمود الفصل، ويخرج حاملاً معه المركَّبات المفصولة لتمرَّ على كاشف يُحدِّد هويَّتها من خلال زمن الخروج وكميَّتها، مُقارنةً مع عيِّنة معياريَّة تمَّ حقنها سابقاً.

تستخدِم الكروماتوغرافيا السائلة أنواعاً عديدة من الكواشف للمساعدة في تحديد المركَّبات المفصولة، مثل مِكشاف طيف الأشعَّة فوق البنفسجيَّة والمرئيَّة وطيف الفَلْورة وقياس الدوران النوعي. تُستخدَم هذه الكواشف

بحسب مجموعة المركَّبات المراد فصلها؛ فبعض المواد العضويَّة لها طيف امتصاص في مجال الأشعَّة فوق البنفسجيَّة والمرئيَّة؛ ولذلك يمكن استخدام النوعِ الأول من الكواشف لها، في حين أنَّ بعض المواد العضويَّة الأخرى لا تمتصُّ في هذا المجال من الأشعَّة؛ ولذلك يُستخدَم من أجل التعرُّف إليها وتحديدها النوعِ الأخير من الكواشف؛ فمن المعلوم أنَّ السكريدات مثلاً تستطيع حرف الضوء المستقط ب، كما أنَّ شدَّة انحرافه تتناسب طرداً مع التركيز.

9-3-2-2- الكروماتوغرافيا الغازيَّة

يكون الطور المتحرِّك في هذا النوع من الكروماتوغرافيا غازاً خاملاً، ويكون على الأغلب إما غاز الهليوم أو غاز الآزوت، وتُقسَم بحسب طبيعة الطور الساكن إلى الأقسام الآتية:

أ– كروماتوغرافيا غازيَّة– صلبة: يكون الطور الساكن فيها مادَّةً صلبةً؛ كما يمكن أن تكون مُطعَّمة بزمر وظيفيَّة مختلفة.

ب– كروماتوغرافيا غازيَّة– سائلة: يكون الطور الساكن فيها سائلاً مُشرَّباً، أو مُحمَّلاً عليها سائل مُعيَّن يؤلِّف الطور الساكن الذي يكون مسؤولاً عن الاحتفاظ بمركَّبات المزيج الكيميائي بنسب متفاوتة؛ وهذا يؤدِّي إلى فصلها.

تُعَدُّ الكروماتوغرافيا الغازيَّة من الطرائق الكروماتوغرافيَّة واسعة الانتشار أيضاً؛ وهي تُطبَّق بصورة أساسيَّة على المركَّبات العضويَّة القابلة للتطاير؛ لأنَّ هذه الطريقة تعتمد على أنَّ المزيج المراد فصله يجب أن يكون على شكل غاز.

يتألَّف جهاز الكروماتوغرافيا الغازيَّة من حُجيرة لتسخين العيِّنة المراد تحليلها وتحويلها إلى غاز، كما يتألَّف من مِضخَّة أو أسطوانة تُزوِّد العمود بالغاز الحامل (الطور المتحرِّك)؛ وهو غاز خامل حصراً. يدخل هذا الغاز من الطرف الأول للعمود، حيث تُوجَد عيِّنة المزيج الكيميائي المراد فصله على شكل غاز؛ فيقوم بجرفها معه إلى داخل العمود، وهناك يجري احتجاز مُكوِّناتها بنسب مُتفاوتة لتخرج في النهاية من الطرف الآخر للعمود والموصول مع كاشف مُناسب يُحدِّد هويتها؛ بحسب زمن الخروج، كما يُحدِّد كميَّتها مُقارنةً مع عيِّنة عياريَّة معلومة التركيز تمَّ حقنها سابقاً. تستخدِم الكروماتوغرافيا الغازيَّة أنواعاً عديدة من الكواشف لتحديد المركَّبات المفصولة؛ ومن أشهر هذه الكواشف كاشف طيف اللهب التأيُّني (التشاردي) الذي يصلح لكشف جميع المركَّبات العضويَّة.

9-3-2-3- مقارنة ما بين الكروماتوغرافيا السائلة والغازيَّة

تُعَدُّ الكروماتوغرافيا الغازيَّة ذات حساسيَّة عالية جدَّاً؛ مُقارنةً مع الكروماتوغرافيا السائلة، كما أنها تحتوي على كاشف عام لجميع المواد العضويَّة (كاشف اللهب التأيني). بالرغم من ذلك فإنَّ الكروماتوغرافيا السائلة هي الأوسع انتشاراً بكثير؛ وذلك للأسباب الآتية:

أ- تحتاج الكروماتوغرافيا الغازيَّة إلى تبخير المواد المراد فصلها؛ ويكون هذا غالباً صعباً؛ وذلك بسبب صعوبة تبخير هذه المواد أو إمكانية تخريبها بالحرارة.

ب– إنَّ إمكانيَّة تغيير الأطوار المتحرِّكة في الكروماتوغرافيا الغازيَّة محدودٌ جدَّاً، بينما تكون هذه الإمكانيَّة مفتوحة الخيارات في الكروماتوغرافيا السائلة.

9-3-3- التصنيف المعتمِد على نوعيَّة وحدة الفصل

يمكن تحت هذا التصنيف إدراج نوعين أساسيين من الكروماتوغرافيا، هما كروماتوغرافيا الأعمدة والكروماتوغرافيا المستوية.

9-3-3-1- كروماتوغرافيا الأعمدة

تُقسَم الأعمدة المستخدَمة في العمليَّة الكروماتوغرافيَّة إلى نوعين أساسيَّين، هما:

أ– الأعمدة المعبَّأة أو المحشوَّة: وهي أعمدة مصنوعة من المعدن غالباً؛ خصوصاً من الستانلس ستيل، محشوَّة بطور ساكن؛ بحسب نوع الكروماتوغرافيا المراد إجراؤه. تبلغ أطوال هذه الأعمدة من 1 سم حتى 50 سم، أما الأقطار فتبلغ من 2.1 ملم وحتى 4.6 ملم، وتُستخدَم هذه الأعمدة في الكروماتوغرافيا السائلة.

ب– الأعمدة الفارغة: تكون على شكل أنبوب شعري يُلبَّس جداره الداخلي بالطور الساكن، تُصنَع عادةً من الزجاج وتمتاز بطولها الكبير؛ ولذلك تُصنَع على شكل حلزون. تبلغ أطوال هذه الأعمدة 10 -100 متر، أما أقطارها فتبلغ نحو 0.3 ملم. تُستخدَم هذه الأعمدة في الكروماتوغرافيا الغازيَّة.

9-3-3-2- الكروماتوغرافيا المستوية

يتضمَّن هذا النوع من الكروماتوغرافيا تقنيتين أساسيَّتين، هما الكروماتوغرافيا الورقيَّة وكروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة. من الجدير بالذكر أنَّ كلاً من

كروماتوغرافيا الأعمدة وكروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة تندرج تحت اسم الكروماتوغرافيا السائلة؛ وذلك لاستخدامها أطواراً مُتحرِّكة سائلة.

9-3-3-2-1- الكروماتوغرافيا الورقيَّة

تُعَدُّ الكروماتوغرافيا الورقيَّة من الطرائق المميِّزة للكروماتوغرافيا الانتشاريَّة (التوزُّعية). يكون الطور الثابت فيها عبارة عن السليلوز، أمَّا الطور المتحرِّك فيكون مزيجاً من المحِلات العضويَّة والماء. يمكن أن تحصل الكروماتوغرافيا الورقيَّة بطور واحد أو بطورين. ففي كروماتوغرافيا الطور الواحد يمرُّ الطور المتحرِّك غير القطبي عادةً في مساحات الورقة الكروماتوغرافيَّة الحاوية على الماء (حوالى 7%)؛ ولذلك تكون الآليَّة الكروماتوغرافيَّة انتشاريَّة أو توزُّعيَّة. يمكننا في الكروماتوغرافيا ثنائيَّة الطور استخدام طور أكثر قطبيَّةً من الطور الأول بعد نزع الورقة وسحبها من الطور الأول. تُستخدَم هذه الطريقة من أجل تحسين عملية فصل مُركَّبات المزيج عن بعضها. لإنجاز عمليَّة الكروماتوغرافيا الورقيَّة بنجاح لابدَّ من اتباع الخطوات الآتية:

1- اختيار نوع الورق ومعالجته وقصُّ الأطوال المطلوبة؛ التي توافق الوعاء الزجاجي المخصَّص لعملية الفصل.

2- اختيار وتحضير الطور الناقل، ثمَّ وضعه في وعاء الفصل، بحيث لا يتجاوز ارتفاعه 3 سم.

3- يُرسَم خطٌ يبعد 2 سم عن طرف الورقة، و يُعلَّم بدوائر صغيرة؛ قطر الواحدة نحو 2 ملم، وتبعد كلُّ دائرة عن الأخرى مسافة 2 سم وعن الحواف مسافة 3.5 سم.

4- تُحضَّر التراكيز المطلوبة من العيِّنات والمحاليل المعياريَّة.

5- تُوضَع الورقة الكروماتوغرافيَّة بصورة أفقيَّة، بحيث يكون تحت الخط المرسوم فارغاً، ثمَّ تُحمَّل العيِّنات والمحاليل المعياريَّة على الدوائر المرسومة والمعلَّمة، بحيث يُحمَّل في كلِّ مرَّة محلول واحد؛ وننتظر حتى تجفَّ البقعة الناتجة فنبدأ بتحميل البقعة التالية، وهكذا.

6- يجري وضع الورقة الكروماتوغرافيَّة في وعاء الفصل، بحيث يكون مستوى السائل (الطور الناقل) يبعد حوالى 1 سم عن الخط المرسوم.

7- يُغلَق وعاء الفصل بإحكام و يُترك حوالى 20-40 ساعة؛ وذلك بحسب نوع التجربة.

8- تُسحَب الورقة الكروماتوغرافيَّة في نهاية التجربة بحذر، ويُعلَّم خط النهاية، وتُترك لتجفَّ تحت الساحبة.

9- يجري إظهار الورقة الكروماتوغرافيَّة باستخدام إما الأشعَّة فوق البنفسجيَّة أو مُظهِر مناسب تُبَخُّ به الورقة الكروماتوغرافيَّة فتتلوَّن البقع بألوان مميَّزة.

10- تُقاس المسافة التي قطعها المحِلُّ والمسافة التي قطعتها كلُّ مادَّة، ثمَّ يُحسَب عامل التوزُّع لكلِّ مادَّة، حيث يُعطى مُعامل التوزُّع R_f بالعلاقة الآتية:

$$R_f = \frac{X}{Y}$$

حيث إنَّ:

R_f: مُعامل التوزُّع

X : المسافة التي قطعتها المادَّة.

Y: المسافة التي قطعها المحِلُّ.

تحصل عمليَّة تمرير الطور المتحرِّك عبر الورقة الكروماتوغرافيَّة بطريقتين، حيث تجري الطريقة الأولى تحت تأثير الخاصَّة الشعريَّة، أما الطريقة الثانية فتجري تحت تأثير قوى الجاذبيَّة الأرضيَّة. تُسمَّى العمليَّة في الحالة الأولى الكروماتوغرافيا الورقيَّة الصاعدة، أما في الحالة الثانية فتُسمَّى الكروماتوغرافيا الورقيَّة الهابطة (انظر الشكل 9-1).



الشكل (9–1): شكل الورقة الكروماتوغرافيَّة قبل وبعد العمليَّة

أ– الكروماتوغرافيا الورقيَّة الهابطة:

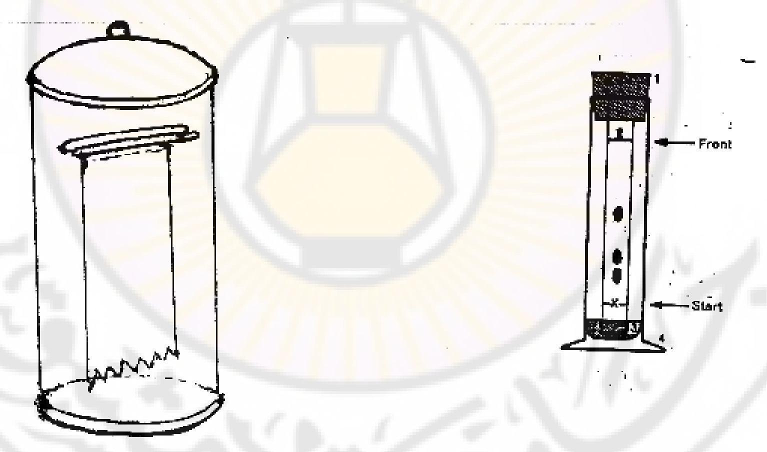
يُغمَس في هذه الطريقة الطرف العلوي للورقة الكروماتوغرافيَّة في الطور المتحرِّك؛ فتؤثِّر قوى الثقل في هبوط المحِلِّ العضوي الذي يحمل المركَّبات العضويَّة المراد فصلها، وبحسب قدرة هذه المركَّبات على الانحلال في الطور الساكن (الماء) أو المتحرِّك تجري عمليَّة الفصل. تحتاج الكروماتوغرافيا الورقيَّة الهابطة إلى وعاء زجاجي مُجهَّز بغطاء وبفتحة مُناسبة لتثبيت الورقة

الكروماتوغرافيَّة، ويحمل خزاناً مُقاوماً للصدأ في الأعلى لكي ينساب منه الطور المتحرِّك عبر الورقة الكروماتوغرافيَّة.

ب- الكروماتوغرافيا الورقيَّة الصاعدة:

تجري عمليَّة الانتشار أو التوزُّع في هذا النوع من الكروماتوغرافيا تحت تأثير الخاصَّة الشعرية، حيث يحدث صعود الطور المتحرِّك إلى الأعلى؛ حاملاً معه المركَّبات العضويَّة المراد فصلها (انظر الشكل 9-2).

يتألَّف جهاز الكروماتوغرافيا الورقيَّة الصاعدة من وعاء زجاجي ذي أبعاد مُناسبة؛ بحيث تتَّسع الورقة الكروماتوغرافيَّة فيه دون أن تلامس حوافه، ومُجهَّز بغطاء يمكن إدخال وتثبيت الورقة الكروماتوغرافيَّة.



الشكل (9–2): أوعية الفصل للكروماتوغرافيا الصاعدة على اليمين والهابطة على اليسار

9-3-3-2-3- كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة

إنَّ كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة هي في الأصل إحدى طرائق الكروماتوغرافيا الامتزازيَّة، وتتألَّف من طبقة مازَّة ومسحوقة بشكل جيِّد ومُتجانسة و مُحمَّلة

على صفائح زجاجيَّة أو معدنيَّة أو بلاستيكية، ويمكن أن نعدَّ هذه الصفيحة كعمود كروماتوغرافي مفتوح. جرى في السنوات الأخيرة تطعيم الطبقة المازَّة (الطور الساكن) بأنواع مُختلفة من المرتبطات، بحيث أمكن إجراء الأنواع المختلفة من الكروماتوغرافيا؛ فمثلاً يمكن استخدام الآليَّة الامتزازيَّة أو التوزُّعيُّة أو التبادل الشاردي أو الزوج الشاردي، أو جميعها معاً في عمليَّة الفصل المطلوبة.

تُستخدَم تقنية كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة في السنوات الأخيرة بصورة واسعة عوضاً عن الكروماتوغرافيا الورقيَّة؛ وذلك للأسباب الآتية:

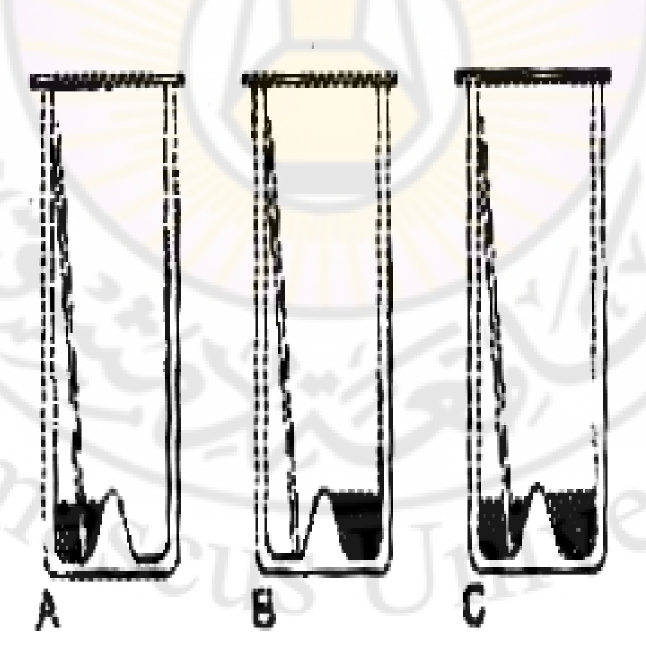
أ- يجري الفصل بسرعة، وفي مدَّة زمنيَّة أقصر بكثير.

ب- تُعَدُّ كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة حسَّاسة جداً للشوائب، بحيث يمكن استخدامها لتحديد نقاوة المواد.

جـ- تُستخدَم في هذه الطريقة مواد بكميَّات أقلَّ من الكروماتوغرافيا الورقيَّة.

يتألَّف جهاز كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من وعاء زجاجي ذي حجم مُناسب، ومُجهَّز بغطاء مُحكَم الإغلاق. يحتوي الوعاء على حوض صغير مُخصَّص للطور المتحرِّك، وتُوضَع الصفيحة الكروماتوغرافيَّة فيه بشكلٍ مائل، لتستند في الأعلى على جداره. تُحضَّر الصفائح الكروماتوغرافيَّة في المخبر بمدِّ الطبقة المازَّة فوق الصفيحة المطلوبة، ثمَّ يجري تنشيط الصفيحة الناتجة من خلال وضعها في الفرن عند درجة الحرارة ($105^{\circ}C$) لعدَّة ساعات، ولكن مع التطوُّر التقني الحاصل في هذا النوع من عمليَّات الفصل؛ أصبح هناك أنواع عديدة من الصفائح الكروماتوغرافيَّة الجاهزة والمغطَّاة بالأنواع المختلفة من

الطبقات المازَّة أو المطعَّمة، فهناك الصفائح المحمَّلة بالسليلوز أو بأوكسيد الألمنيوم أو بهلام السيليس، ومُطعَّمة بزمر وظيفيَّة مختلفة من أجل إتمام العمليَّة الكروماتوغرافيَّة المطلوبة. يجري التحضير للتجربة الكروماتوغرافيَّة بتقنيَّة الطبقات الرقيقة بالطريقة نفسها الواردة في الكروماتوغرافيا الورقيَّة، حيث تُعامَل الصفيحة الكروماتوغرافيَّة؛ ثمَّ تُوضَع في الوعاء المخصَّص للفصل الكروماتوغرافي، ويتمُّ الانتظار حتى بلوغ الطور المتحرِّك ارتفاعاً مُناسباً؛ تُجفَّف بعدئذ الصفيحة الكروماتوغرافيَّة، ثمَّ نُطبِّق عليها عمليَّة الإظهار باستخدام الأشعَّة فوق البنفسجيَّة أو مُظهِر مناسب. تُحدَّد في النهاية قيم R_f للمركَّبات المدروسة ومدى نقاوة العيِّنات المدروسة. يُبيِّن الشكل (3-9) أوعية الفصل الكروماتوغرافي بتنقية الطبقات الرقيقة.



الشكل (3-9) أوعية الفصل الكروماتوغرافي بتنقية الطبقات الرقيقة

4-9- بعض التجارب العمليَّة باستخدام الكروماتوغرافيا

تجربة (9-1): التعرُّف إلى بعض أنواع الزيوت من خلال فصل مُركَّباتها بطريقة كروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة

أ– المواد والأدوات اللازم ة: زيوت نباتيَّة مختلفة (مثل زيت الزيتون، زيت الصويا، زيت عباد الشمس، زيت الذرة)، ثنائي كلورالميتان، إيتر، حمض الخل الثلجي، أسيتون، حمض الفوسفور، غول إيتيلي، صفيحة هلام السيليس المطعَّم بزمر وظيفيَّة من أوكتاديسيل سيلان (Octadecylsilane)، وعاء كروماتوغرافي مُناسب، زجاجة بخ، مِسطرة، قلم رصاص، مِحقن ميكروئي.

ب– الإجراء التجريبي: خذ حوالى نقطة واحدة من كلِّ زيت وحُلَّها في حوالى ثلاثة سنتيمترات مكعبة من ثنائي كلورالميتان. علِّم مكان النقاط؛ ثمَّ حمِّل عليها محاليل الزيوت المختلفة والمحلول المجهول (حوالى 1 ميكرو ديسيمتر مكعب من كلِّ محلول). دع النقاط حتى تجفَّ ثمَّ ضع الصفيحة في حوض يحتوي على 0.5 سنتيمتر مكعب من الإيتر. انزع الصفيحة واغمسها في حوض يحتوي على 8 سنتيمترات مكعبة من مزيج مُؤلَّف من ثنائي كلور الميتان، حمض الخل الثلجي والأسيتون بنسبة (5:4:2). أعِد العمليَّة مرَّةً أخرى، واسحب الصفيحة بهدوء، واتركها حتى تجفَّ، ثمَّ بُخَّها بمحلول إيتانولي لحمض الفوسفور (10%). سخِّن الصفيحة حتى درجة الحرارة 130° سلسيوس مدَّة ثلاث دقائق، ثمَّ افحصها في ضوء النهار وقارن البقع الناتجة من كلِّ زيت مع البقع الناتجة من محلول المجهول، ثمَّ استنتج نوع

الزيت الذي يحتوي عليه المحلول. سجّل ملاحظاتك واستنتاجاتك في دفتر العملي، ثمَّ قدِّم تقريراً عن التجربة للأستاذ المشرف على الجلسة.

تجربة (9-2): استخدام الكروماتوغرافيا الورقيَّة في مجال الشحوم

أ- مُقدَّمة نظريَّة: سمحت الكروماتوغرافيا الورقيَّة بتفريق مزيج من أحادي-، ثنائي- ثلاثي غليسيريد، وفصلهم عن الحموض الدسمة العالية والأغوال.

يكفي لإظهار الغليسيريدات غير المشبَعة إخضاع الكروماتوغرام لبخار اليود، ويُستعمَل لإظهار الغليسيريدات الأحاديَّة المشبَعة وغير المشبَعة محلول غولي مائي لـ α-الديكسترين، كما يُستعمَل رباعي خلات الرصاص. جرى فصل الغليسيريدات على الورق المرطَّب بمحلول السيليكون في الإيتر (5%).

يُستعمَل محلول الفصل تتراهيدروفوران- ماء بنسبة (3:2) من أجل الغليسريدات الأحاديَّة، ويُستعمَل من أجل الغليسريدات الباقية كلوروفورم- ميتانول بنسبة (3:1). تكبر قيمة R_f مع قصر السلسلة الكربونيَّة وزيادة الروابط غير المشبَعة.

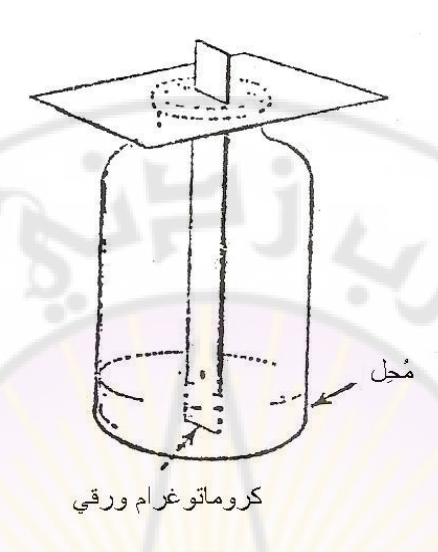
1- إظهار الشحوم بالديكسترين واليود: قمْ بعمليَّة بخِّ الكروماتوغرام بمحلول α-الديكسترين (0.1%) في محلول غولي (30%)، وجفِّف بالهواء، ثمَّ اتركه في خزانة رطبة في درجة حرارة الغرفة مُدَّة ساعة من الزمن. تظهر الغليسيريدات الأحاديَّة عند تأثير بخار اليود على الكروماتوغرام بشكل بقع بيضاء على ظلٍّ بنفسجيٍّ.

2- إظهار الشحوم برباعي خلات الرصاص: قمْ ببخِّ الكروماتوغرام بمحلول رباعي خلات الرصاص (0.1%) في البنزن الجاف. تظهر الغليسيريدات الأحاديَّة والسكريات غير المرجِعة بشكل بقع بيضاء على ظلٍّ بنيٍّ.

تجربة (9–3): استخدام الكروماتوغرافيا الورقيَّة في تحليل الأحبار

أ– الأدوات والمواد اللازمة: ورقة ترشيح ذات أبعاد 3×12، مجموعة محاليل مختلفة من الأحبار.

ب– الإجراء التجريبي: اقطع شريحة من من ورقة الترشيح أبعادها 3×12، وضع على الورقة على مسافة سنتيمتر واحد تقريباً من إحدى نهايتيها و 5 ميلي متر من كلِّ حافة، بقعاً من محلولين مختلفين من الأحبار (الأسود القابل للغسل، والأزرق القابل للغسل، والأخضر الزمرُّدي الدائم)، على أن تكون كميَّة المحلول المستعمَل، بحيث لا يزيد قطر البقعة عن (1-2) ميلي متر. اترك الورقة لتجفَّ، وضع علامة بقلم الرصاص تشير إلى مستوى البقع على الورقة. أدخِل الورقة من خلال شق في قطعة من الورق المقوَّى القاسي، وعلِّق الشريحة الورقيَّة عموديَّاً في زجاجة واسعة الفوهة وحاوية على كميَّة من الماء ارتفاعها سنتيمتر واحد. يجب أن تُغطِّي قطعة الورق المقوَّى فوهة القارورة تماماً لجعلها مُحكَمة الإغلاق تجاه الهواء قدر الإمكان (انظر الشكل 9-4).



الشكل (9-4): حجرة الكروماتوغرافيا الورقيَّة

لا تدع الشريحة الورقيَّة تلامس جوانب القارورة. إنَّ النهاية السفليَّة للشريحة، أي النهاية الحاوية على الحبر هي وحدها التي يجب أن تكون على تماس مع المحِلِّ، كما يجب أن تكون البقع فوق مستوى سطح الماء وليس على تماس معه. دع الشريحة في المحِلِّ إلى أن يصعد المحِلُّ في الورقة 10 سنتيمترات. أزِح بعد ذلك الشريحة، وضع علامة تعليم الرصاص تشير إلى المستوى الذي وصل إليه المحِلُّ، واترك الورقة لتجفَّ. إنَّ الكروماتوغرافيا المظهرة يجب أن تُبدي عدَّة بقع مُلوَّنة يوافق كلٌ منها صباغاً عضويَّاً كان مُكوِّناً لأحد الحبرين. احسب قيمة R_f لكلِّ صباغ. أعِد التجربة مع مزيج من الحبرين، واحسب قيمة R_f لكلٍّ من البقع المتشكِّلة. استناداً إلى قيم R_f التي حصلْتَ عليها من القسم الأول من التجربة، بيِّن إلى أيِّ محلول حبري أصلي تنتسب كلُّ بقعة من البقع الظاهرة على الورقة المستخدَمة في تحليل مزيج الحبرين.

سجِل ملاحظاتك في دفتر عملي الكيمياء العضويَّة، وقدِّم تقريراً خاصَّاً بذلك إلى الأستاذ المشرف.

9-5- الاستخلاص Extraction

9-5-1- مُقدَّمة عامَّة

تُعَدُّ عمليَّة الاستخلاص واحدةً من أقدم العمليَّات الكيميائيَّة التي عرفها الإنسان؛ فتحضير كوب من الشاي أو القهوة مثلاً يتضمَّن استخلاص مُكوِّنات الرائحة والنكهة من المادَّة النباتيَّة الجافَّة بوساطة الماء الحار. بصورة مُشابهة فإنَّ العطور والكثير من الأدوية يجري عزلها بطريقة الاستخلاص بوساطة المحِلات العضويَّة التي يؤدِّي تبُخرها إلى بقاء المكوِّنات المرغوبة. يُستخدَم الاستخلاص لفصل المنتَجات من التفاعلات الكيميائيَّة العضوية.

لنأخذ مثالاً على ذلك مزيجاً من مُركَّب عضوي حلول في الماء نوعاً ما، وعدَّة أملاح لاعضويَّة جميعها قابلة للانحلال في الماء. لفصل المركَّب العضوي يُصَبُّ المزيج في قمع فصل، ثمَّ يُضاف مُحِل عضوي كالأثير مثلاً. يُغلَق القمع بسدادته ثمَّ يُرَجُّ المزيج بقوَّة. يتوزَّع المركَّب نفسه بين الطبقة الإيتريَّة والطبقة المائيَّة. لما كان المركَّب العضوي أكثر انحلالاً في الإيتر منه في الماء، فإنَّ مُعظمه سيكون مُنحَلاً في الطبقة الإيتريَّة. تُفصَل الطبقات بسحب الطبقة السفليَّة المائيَّة من الفتحة السفلى للقمع بفتح صنبوره. بعد تبخير الإيتر يبقى المركَّب العضوي المرغوب فيه. يجب أن يكون للمحِلِّ المستعمَل في عمليَّة الاستخلاص الكثير من خواص المحِلِّ المناسب لعمليَّة البَلْوَرة، ويجب أن يحلَّ بسرعة المادَّة المراد استخلاصها، وأن تكون له نقطة غليان

مُنخفضة، بحيث يكون من السهل إزاحته، كما يجب ألا يتفاعل مع المنحلِّ أو مع المحِلات الأخرى.، وألا يكون سامَّاً وغير قابل للاشتعال، وأن يكون رخيص الثمن نسبيَّاً؛ كما يجب ألا يمتزج بالماء الذي يكون عادةً الطور الثاني. توجد علاقة كميَّة تحكم توزُّع المنحلِّ بين مُحِلين، يُعبَّر عنها بمعامِل التوزُّع الانحلالي الذي يُعطى بالعلاقة الآتية:

$$\alpha = \frac{C_1}{C_2}$$

α: مُعامِل التوزُّع الانحلالي.

C_1: تركيز المادَّة المنحلَّة في المحِل الأول.

C_2: تركيز المادَّة المنحلَّة في المحِل الثاني.

9-5-2- بعض التجارب العمليَّة المعتمِدة على الاستخلاص

قمنا في كتاب الكيمياء العامَّة المخصَّص لطلاب السنة الأولى بعرض بعض التجارب العمليَّة في مجال الاستخلاص، وسنقوم فيما يلي بإجراء بعض التجارب الأخرى التي تعتمد على مبدأ الاستخلاص.

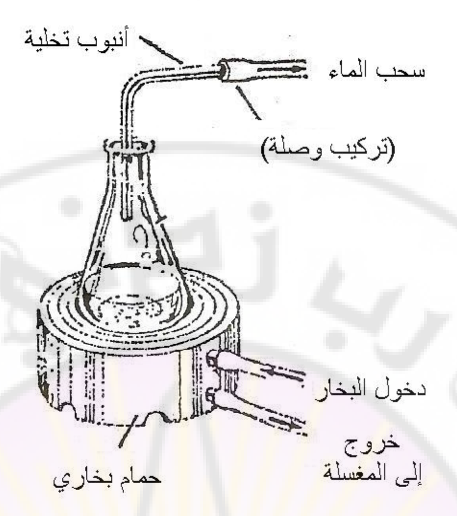
تجربة (9-4): فصل المواد المعتدلة عن المواد الأساسيَّة

أ– مُقدَّمة نظريَّة: يمكن فصل النفتالين الذي هو فحم هيدروجيني معتدل، عن بارا–أمينو الفينول الذي هو مُركَّب مُذبذب **amphoteric** بطريقة الاستخلاص من الإيتر باستخدام حمض كلور الماء. يصبح لون بارا–أمينو الفينول داكناً عند تخزينه بسبب تأكسده بالهواء، إلا أنَّ هذه الشوائب الملوَّنة تُزال بعمليَّة الاستخلاص.

ب– الأدوات والمواد اللازمة: قمع فصل، أرلينة سعتها $125cm^3$، ورقة ترشيح، دورق مخروطي، حمَّام بخاري، نفتالين، بارا–أمينو الفينول، إيتر، حمض كلور الماء المركَّز، بلورات كلوريد القصديري، محلول مُشبَع من كلوريد الصوديوم.

ج– الإجراء التجريبي: ضع في قمع فصل سعته **125** سنتيمتراً مكعباً، **30** سنتيمتراً مكعباً من الماء، **30** سنتيمتراً مكعباً من الإيتر، سنتيمتراً مكعباً واحداً ($1cm^3$) من حمض كلور الماء المركَّز، وغرامين (2g) من مزيج من كميَّتين مُتساويتين من النفتالين وبارا–أمينو الفينول التجاري ذي اللون البني الغامق. أغلِق قمع الفصل، واخلط المزيج جيِّداً لتوزيع الفحم الهيدروجيني في الطبقة الإيتريَّة، وبارا–أمينو الفينول في الطبقة المائيَّة كمُشتَق هيدروكلوريدي. في كلِّ مرَّة تُزيح السدادة اغسلها واغسل فوهة القمع بالإيتر، وعندما تتأكَّد من وصولك إلى نقطة التوازن أضِف مقدار مِلوَق صغير من بلورات كلوريد القصديري؛ وذلك من أجل إنقاص الشوائب في بارا–أمينو الفينول التجاري، ثمَّ رُجَّ بعنف مُدَّة بضع دقائق. إذا لم يُزَل اللون البني بصورة كافية من الطبقة المائيَّة، أضِف كميَّة قليلة جداً من كلوريد القصديري ورُجَّ مرَّةً أخرى. اسحب المحلول المائي الهيدروكلوريدي عديم اللون تقريباً إلى أرلينة سعتها $125cm^3$. استخلص ثانيةً، مُستخدِماً لذلك $10cm^3$ من الماء و $1cm^3$ من حمض كلور الماء المركَّز. لاستخلاص الكميَّة الباقية من المُشتَق الهيدروكلوريدي، اغسل جدران قمع الفصل بتوجيه تيَّار مائي من زجاجة غسل قرب فتحة القمع. اسحب الطبقة المائيَّة إلى أرلينة، وضع الدورق فوق حمَّام

بخاري لإزاحة الإيتر المنحلِّ. لتجفيف الطبقة الإيتريَّة أضف نحو $10cm^3$ من محلول مُشبَع من كلوريد الصوديوم إلى قمع الفصل، ورُجَّ القمع بعنف وانتظر إلى أن تتنضَّد الطبقات، ثمَّ اسحب الطبقة المائيَّة السفليَّة. تجري هذه العمليَّة لإزاحة الماء المنحلِّ في الإيتر خلال عمليَّة الاستخلاص. لا بدَّ من الإشارة إلى أنَّ الطبقة الإيتريَّة غالباً ما تكون قاتمة، وتحتوي على رغوة مُعلَّقة يمكن إزالتها بسهولة. لأجل تحقيق هذا الهدف املأ ثلاثة ملاوق من الفحم المزيل للألوان، ورُجَّ القمع بعنف مُدَّة دقيقتين. بعد ذلك صُبَّ المحلول الإيتري من الفتحة العُلويَّة للقمع في دورق مخروطي سعته $50cm^3$، واغسل قمع الفصل بالإيتر، ثمَّ أضِف نحو 5 غرامات من كبريتات الصوديوم اللامائيَّة إلى الدورق. حرِّك الدورق حركة دائريَّة من وقت لآخر. بعد خمس دقائق افصل المادَّة المجفَّفة بالترشيح من خلال ورقة ترشيح مُثبَّتة في قمع لا ساقَ له موضوعٍ في فوهة دورق مخروطي سعته $50cm^3$ وموزون سلفاً. ضع في الدورق مُنظِّمات غليان، ثمَّ بخِّر الخلاصة على حمَّام بخاري، وأزِح أبخرة الإيتر بوساطة أنبوب التخلية، مع ملاحظة أنَّ الإيتر الذي يغلي في درجة الحرارة 34.6° سلسيوس سريع التطاير والاشتعال، إلا أنه يمكن تبخير كميَّات قليلة منه على حمَّام بخاري دون خطر؛ وذلك بإزاحة الأبخرة القابلة للاشتعال بوساطة أنبوب التخلية (انظر الشكل 9-5).



الشكل (9-5): أنبوب التخلية

لما كان الدورق موزوناً سلفاً فيمكن الاستمرار في التبخير حتى الوصول إلى وزن ثابت. بعد إزالة الآثار الأخيرة من الإيتر، فإنَّ النفتالين المنصهِر يتصلَّب بسرعة عند التبريد. يبلغ المردود بحدود 0.8 - 0.9 غرام. حُلَّ المنتَج الخام في كميَّة قليلة من الميتانول بالتسخين على حمَّام بخاري. إذا كان المحلول مُلوَّناً أضِف زيادةً من المحِلِّ وأزِل اللون عن طريق استخدام الفحم الفعَّال activated carbon المزيل للألوان، ثمَّ ركِّز المحلول حتى يصبح مُشبَعاً أو أضِف الماء قطرةً، قطرةً للحصول على محلول مُشبَع. يتبلور النفتالين على هيئة صفائح بيضاء تُغسَل بالميتانول المثلَّج. اكتب ملاحظاتك في دفتر عملي الكيمياء العضويَّة، وقدِّم تقريراً علميَّاً إلى الأستاذ المشرف.

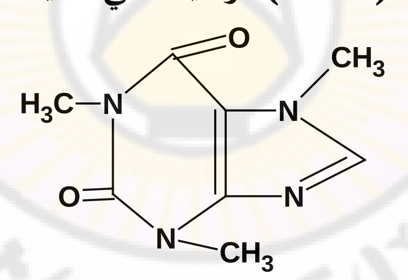
تجربة (9-5): فصل المواد الحمضيَّة عن المواد المعتدلة

إذا كان لدينا مزيج من كميَّات مُتساوية من المواد الآتية: حمض البنزوئيك (pK_a=4.17)، 2- نفتول (pK_a=9.5)، وثنائي ميتيل إيتر هيدروكوينون،

وكان المطلوب فصلها بالاستخلاص، نلاحظ استناداً إلى قيم pK_a أنَّ حمض البنزوئيك لا يتفاعل مع ثنائي كربونات الصوديوم لتشكيل ملح صوديومي حلول في الماء، بينما لاينحلُّ 2- نفتول، وأنَّ 2- نفتول بدوره حلول في محلول هيدروكسيد الصوديوم، بينما ثنائي ميتيل إيتر هيدروكينون غير حلول في المحلول القلوي. تبلغ انحلاليَّة كلٍّ من حمض البنزوئيك و 2- نفتول في **100** غرام من الماء البارد **0.2** غرام، **0.1** غرام على الترتيب. يمكننا الاستفادة من الخواص المذكورة سابقاً في فصل هذه المواد عن بعضها.

تجربة (9-6): استخلاص الكافئين Caffeine من أوراق الشاي

أ– مُقدَّمة نظريَّة: الكافئين هو 1، 3، 7- ثلاثي ميتيل 2، 6- ثنائي كيتو البورين، من مُشتقَّات البورين الهامَّة، يوجد في أوراق الشاي بنسبة (3%) وفي حبِّ القهوة بسنبة (1.5%)، وصيغته هي الآتية:



الكافئين

يُحضَّر الكافئين بالطرائق الصناعيَّة، ويُستخلَص من أوراق الشاي الخشنة والشجيرات، وبقايا الشاي الناعمة. يُستعمَل الكافئين في الطبِّ كدواء مُنبِّه، وله تأثير مُنشِّط على القلب؛ لذلك يمكن إيجاده في بعض المركَّبات الصيدلانيَّة. ينحلُّ في الماء الساخن، إلا أنه أكثر انحلالاً في الكلوروفوم.

ب- الأدوات والمواد اللازمة: كأس سعة 250 سنتيمتراً مكعباً، أرلينة سعة 250 سنتيمتراً مكعباً، قمع فصل، قمع ترشيح وحلقة ومِلقط، أوراق ترشيح، دورق مخروطي 250 سنتيمتراً مكعباً، قضيب زجاجي، حمَّام مائي، أوراق من الشاي، كلوروفورم، حمض الكبريت الممدَّد، حمض كلور الماء (25%)، أوكسيد المغنزيوم ثنائي (أو خلات الرصاص)، الماء الأوكسجيني (5%)، إيتر البترول.

ج- الإجراء التجريبي: يتمُّ في هذه التحربة استخلاص الكافئين والكشف عنه.

أولاً- استخلاص الكافئين:

1- اغلِ في بيشر 10 غرامات من أوراق الشاي مع 150 سنتيمتراً مكعباً من الماء، مُدَّة خمس عشرة دقيقة؛ مع التحريك بوساطة قضيب زجاجي.

2- أضِف 5 غرامات من خلات الرصاص المنحلَّة في 50 سنتيمتراً مكعباً من الماء. اغلِ المزيج مُدَّة عشر دقائق لتشكيل أملاح الحموض العفصيَّة، ثمَّ رشِّح.

3- أعِد غلي أوراق الشاي مرَّةً ثانية مع 100 سنتيمتراً مكعباً من الماء، ثمَّ رشِّح واعصر بقايا الشاي.

4- اجمع الرشاحة في كلِّ مرَّة، وحمِّضها بوساطة حمض الكبريت الممدَّد (يجري الكشف بوساطة ورقة عبَّاد الشمس).

5- بخِّر المحلول حتى ثلث حجمه، ثمَّ رشِّح.

6- صُبَّ الرشاحة في قمع فصل، ثمَّ أضِف إليها 15 سنتيمتراً مكعباً من الكلوروفورم. رُجَّ المزيج واتركه ليهدأ حتى ينفصل إلى طبقتين.

7- صُبَّ الطبقة السفليَّة (أي طبقة الكلوروفورم الصافية) في الأرلينة، وأعِد رجَّ الطبقة المائيَّة مع كميَّة جديدة من الكلوروفورم.

8- اجمع الكلوروفورم المستخلَص، وبخِّر المحِلَّ على حمَّام مائي تحت ساحبة الهواء، مع ضرورة الانتباه إلى عدم استنشاق الكلوروفورم، لأنه يؤثِر على الجملة العصبيَّة. يُستخدَم جهاز التقطير لطرد المحِلِّ.

9- حُلَّ الباقي في سنتيمترين مكعبين من الكلوروفورم، وصُبَّه في أنبوب اختبار، ثمَّ أضِف إليه إيتر البترول حتى ظهور المعلَّق الأبيض.

10- رشِّح البلورات المتشكِّلة، وجفِّفها بين ورقتي ترشيح. يمكن إعادة البَلْوَرة بالماء إذا كانت الكميَّة كبيرة. يتبلوَر الكافئين على هيئة بلورات بيضاء إبريَّة تبلغ درجة انصهارها 234° سلسيوس.

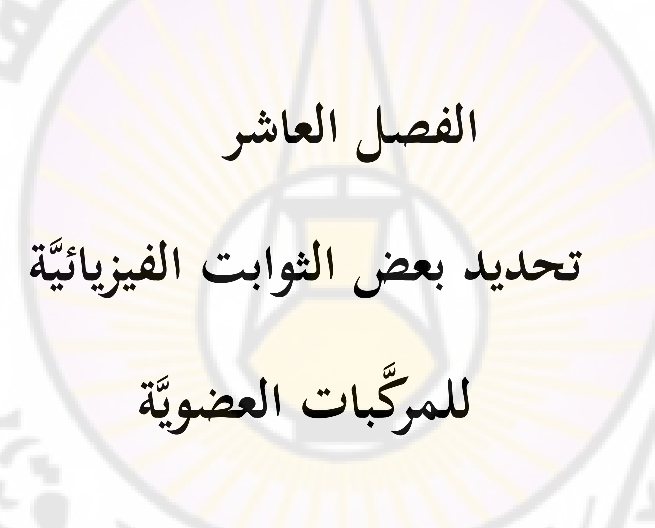
ثانياً– الكشف عن الكافئين:

أضِف إلى 10 ميلي غرامات من الكافئين 10 قطرات من محلول الماء الأوكسجيني (5%)، وقطرة واحدة من محلول حمض كلور الماء (25%). بخِّر المحلول على حمَّام مائي، ثمَّ أضِف عدَّة قطرات من محلول النشادر، ولاحظ ظهور اللون الأرجواني المتشكِّل الذي يدلُّ على وجود الكافئين.

سجِّل ملاحظاتك في دفتر عملي الكيمياء العضويَّة الخاص بك.



وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University



الفصل العاشر

تحديد بعض الثوابت الفيزيائيَّة

للمركَّبات العضويَّة


وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

تحديد بعض الثوابت الفيزيائيَّة للمركَّبات العضويَّة

10-1- مُقدَّمة نظريَّة

إنَّ الثوابت الفيزيائيَّة للمركَّبات العضويَّة physical constants هي قيم عدديَّة تتعلَّق بالخواص القابلة للقياس لهذه المواد. ولما كانت القياسات الدقيقة تجري تحت شروط مُحدَّدة (درجة الحرارة، الضغط)، فإنَّ هذه الخواص ثابتة ومُفيدة في تحديد هويَّة المواد التي تُصادف في المخابر. تتميَّز كلُّ مادَّة نقيَّة بثوابت فيزيائيَّة مُعيَّنة يمكن استخدامها كوسيلة لتعيين المادَّة، أي تحديد مُطابقتها للمادَّة. وفي الوقت نفسه فإنَّ ثبوت هذا الثابت الفيزيائي أو ذاك عند تكرار تنقية المادَّة قد يكون دليلاً في الكثير من الأحيان على أنه تمَّ الحصول على المادَّة في صورة نقيَّة.

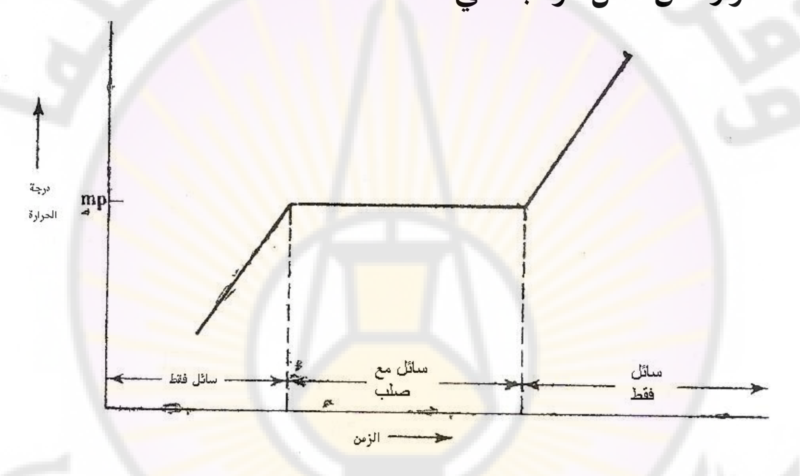
من الثوابت الفيزيائيَّة التي يجري تحديدها يمكن أن نذكر درجة الانصهار، درجة الغليان، الكثافة، وكذلك قرينة الانكسار.

10-2- إجراء بعض التجارب العمليَّة لتحديد الثوابت الفيزيائيَّة

تجربة (10-1): تحديد درجة الانصهار بطريقة الأنبوب الشعري

أ– مُقدَّمة نظريَّة: تُعرَّف درجة انصهار مادَّة ما بأنَّها درجة الحرارة التي يكون فيها الطور السائل والطور الصلب في توازن مع بعضهما، دون أن تتغيَّر درجة الحرارة. فإذا ارتفعت درجة حرارة مزيج الطورين؛ الطور السائل والطور الصلب لمادَّة نقيَّة عند درجة انصهارها، فإنه من الناحية المثاليَّة لا يحدث ارتفاع في

درجة الحرارة حتى يتحوَّل الطور الصلب إلى سائل (انصهار)، وعند إبعاد مصدر التسخين عن هذا المزيج، فإنَّ درجة الحرارة لا تبدأ بالانخفاض إلا عندما يتحوَّل الطور السائل بصورة كليَّة إلى الطور الصلب (تجمُّد). إنَّ درجتي حرارة الانصهار والتجمُّد لأية مادَّة نقيَّة متماثلتان، ويُظهِر الشكل (1-10) العلاقة ما بين تركيب الأطوار والحرارة الكليَّة المُعطاة أو المقدَّمة، ودرجة الحرارة من أجل مُركَّب نقي ما.



الشكل (1-10) تغيُّرات الأطوار مع تغيُّر الزمن ودرجة الحرارة

يجب أن يكون واضحاً أنَّ رفع درجة الحرارة يجب أن يحصل بسرعة ثابتة؛ عند درجات الحرارة المنخفضة (أخفض من درجة حرارة الانصهار) يكون المركَّب في طوره الصلب، ويؤدِّي التسخين إلى رفع درجة الجسم الصلب، وعند الوصول إلى درجة الانصهار تبدأ كميَّة قليلة من السائل بالظهور، ثمَّ يتحقَّق التوازن بين الطور الصلب والطور السائل؛ ولا تتغيَّر درجة حرارة المزيج مع استمرار التسخين، حيث إنَّ الحرارة الإضافيَّة هذه تُسبِّب تحوُّل الطور الصلب إلى الطور السائل مع بقاء الطورين في حالة التوازن. وحالما ينصهر

آخر آثار الطور الصلب، فإنَّ الحرارة المقدَّمة بعد ذلك ستُسبِّب رفع درجة الحرارة بصورة خطيَّة وبسرعة تتوقَّف على سرعة التسخين. لا بُدَّ من الإشارة إلى أنَّ وجود كميَّات قليلة من الشوائب في المادَّة يؤدِّي أحياناً إلى انخفاض درجة انصهارها بصورة كبيرة، حتى لو كانت المادَّة المعنيَّة مشوبةً بشوائب ذات درجات انصهار مرتفعة. ينصهر العديد من المركَّبات المتناهية في النقاوة في مجال يساوي **0.5** ْ سلسيوس أو يقلُّ عن هذه القيمة قليلاً، أمَّا المركَّبات النقيَّة تجارياً فيتراوح مجال درجات انصهارها ما بين الدرجة والدرجتين.

يجري تحديد درجة حرارة الانصهار بطرائق عدَّة، أكثرها استعمالاً هي الطرائق الثلاث الآتية:

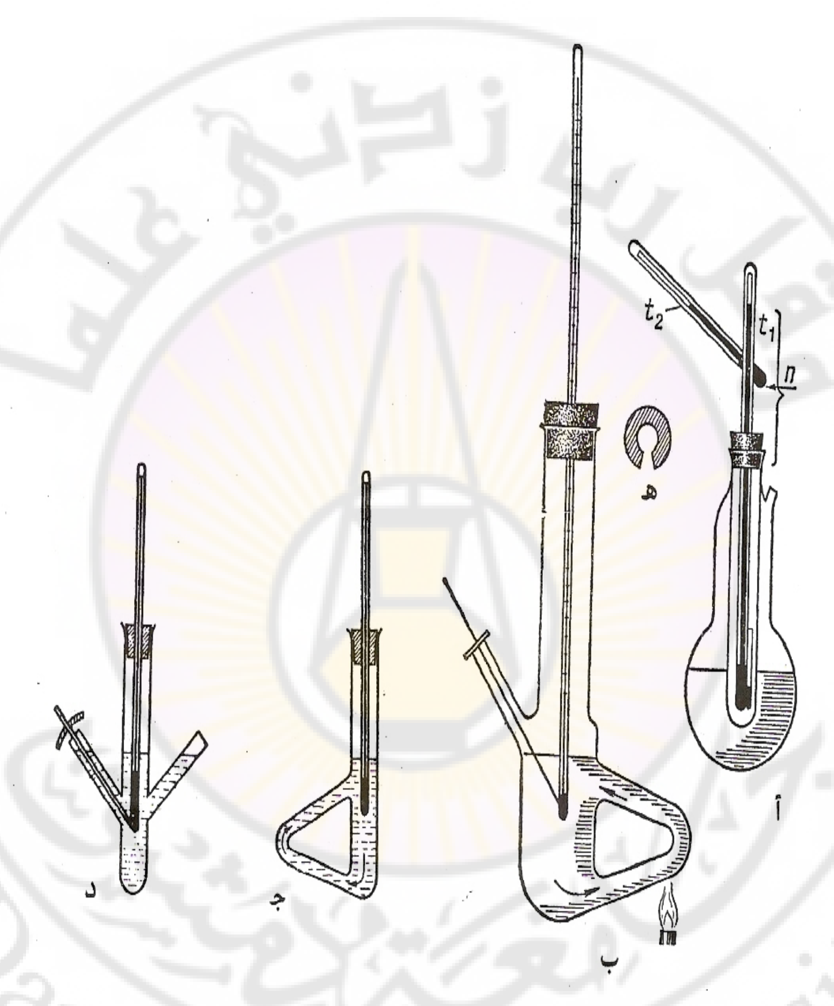
1- طريق الأنبوب الشعري.

2- طريقة ماكين.

3- طريقة كتلة النحاس أو الألمنيوم.

تُعَدُّ طريقة الأنبوب الشعري لتحديد درجة الإنصهار طريقة سهلة ومريحة، وتستهلك كميَّة قليلة جداً (بضع ميلي غرامات) من المادَّة العضويَّة، وسنقتصر عليها في تحديد درجة الانصهار. تتوقَّف درجة الانصهار على عدد من العوامل، نذكر منها حجم العيِّنة ودرجة نعومة العيِّنة وسرعة التسخين ونقاوة العيِّنة وهويَّتها، وهذه العوامل تؤدِّي إلى جعل درجة الانصهار التي نلاحظها تختلف عن درجة الانصهار الفعليَّة بسبب تأخُّر انتقال الحرارة من سائل التسخين إلى العيِّنة، ثمَّ انتقالها وتغلغلها إلى داخل العيِّنة. وبالمقابل فإنه إذا

كان التسخين سريعاً جداً ستكون قراءة درجة الحرارة أقلَّ من الدرجة الفعليَّة لسائل. يعرض الشكل (2-10) الأجهزة المستخدَمة لتحديد درجة الانصهار.



الشكل (2-10): الأجهزة المستخدَمة لتحديد درجة الانصهار

ب- المواد والأدوات اللازمة: المادَّة العضويَّة المدروسة (نفتالين، ثنائي فينيل أمين، شمع بارافين، زيت السيليسيوم، الغليسيرين أو أيَّة مادَّة أخرى)، أنابيب شعريَّة، مصباح بنزن، ميزان حرارة.

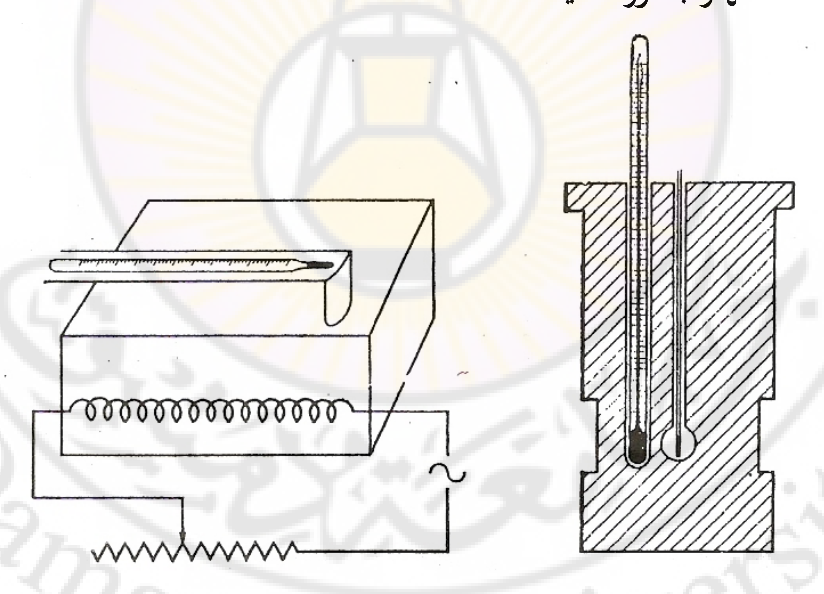
ج- الإجراء التجريبي:

- خذ أنبوباً زجاجيَّاً نظيفاً وجافاً يتراوح قطره ما بين 10-12 ميلي متر، واسحب منه أنبوباً شعريَّاً قطره الداخلي 0.8-1.5 ميلي متر. اقطع أنبوباً شعرياً طوله 7-8 سنتيمترات، وسُدَّ أحد طرفيه، ثمَّ خذ بنهاية الأنبوب الشعري المفتوح كميَّة قليلة من المادَّة المسحوقة والجافة. يجري إسقاط الأنبوب عدَّة مرَّات ضمن أنبوب زجاجي عمودي طوله 50-60 سنتيمتراً وقطره 10 ميلي متر؛ وهو عبارة عن أنبوب رجٍّ لإيصال المادَّة المدروسة إلى أسفل الأنبوب.

يجب أن يكون ارتفاع المادَّة في الأنبوب حوالى 2 ميلي متر، ولا يزيد عن 5 ميلي متر.

- املأ الجهاز (ب) بالمادَّة المدروسة، واستعمل لتثبيت ميزان الحرارة سدادة محزوزة (10-2، ه). يمكن استخدام الجهاز (أ) مُضاعف الجدران المعروض في الشكل (10-2). ثبِّت الأنبوب الشعري على ميزان الحرارة بوساطة حلقة مطاطيَّة، بحيث يكون القسم المملوء بالمادَّة مُلاصِقاً لوسط المستودع الزئبقي لميزان الحرارة. يدخل في هذه الحالة تصحيح في ميزان الحرارة، لأنَّ مستودع الزئبق غير مُحاط تماماً بالماء المسخَّن، وكذلك عمود الزئبق غير مُسخَّن لدرجة حرارة مستودع الزئبق. يمكن استعمال الجهاز مُضاعف الجدران بدون سائل، أو يحتوي على مزيج مُؤلَّف من ستة أجزاء من حمض الكبريت الكثيف، وأربعة أجزاء من كبريتات البوتاسيوم اللامائيَّة في حال كانت درجة الانصهار تفوق 250° سلسيوس، درجة انصهار المزيج الأخير 100° سلسيوس، ويُسخَّن حتى الدرجة 300° سلسيوس. علاوةً على ذلك يمكن

استخدام طريقة الأنبوب الشعري في تحديد درجات الانصهار باستعمال كتلة معدنيَّة مصنوعة من النحاس، كما في الشكل (3-10). لتحديد درجة الانصهار يجري التسخين بسرعة 4-6 درجات في الدقيقة؛ وعندما نقترب من درجة انصهار المادَّة، تكون السرعة 1-2 درجة في الدقيقة. تُحدَّد درجة الانصهار عند بدء ظهور أيَّة طبقة سائلة وحتى الانصهار الكامل للمادَّة في الأنبوب الشعري. فيما يتعلَّق بالمركَّبات النقيَّة يكون هذا المجال بحدود 1-05 درجة، ويكبر هذا المجال في حال وجود الشوائب. كما أنَّ درجة الانصهار تنخفض؛ وبذلك نستطيع معرفة مدى نقاوة المادَّة من خلال معرفة درجة الانصهار بصورة دقيقة.



الشكل (3-10): الكتلة النحاسيَّة المستعمَلة لتحديد درجة الانصهار

ملاحظة <u>1-</u> يجب على كلِّ طالب استعمال النظَّارات أو القناع الواقي عند تحديد درجات الانصهار.

ملاحظة 2- تتفكَّك مُركَّبات عضويَّة كثيرة عندما نقوم بإجراء تجربة تحديد درجات انصهارها؛ ويرافق ذلك تعتُّم وانطلاق نواتج غازيَّة. تكون نقطة التفكُّك غير دقيقة وتتعلَّق بسرعة تسخين الجهاز. لا بدَّ من الإشارة هنا إلى أنَّ بعض المركَّبات الكيميائيَّة ليس لها نقطة تحوُّل من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة.

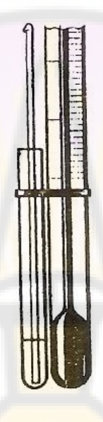
تجربة (2-10): تحديد درجة الغليان

أ- مُقدَّمة نظريَّة: تفيد درجة الغليان في معرفة نقاوة المركَّبات العضويَّة السائلة؛ وهي من الثوابت الفيزيائيَّة الهامَّة. يجب معرفة درجة غليان أيِّ سائل قبل الشروع بتقطيره؛ والتي تُقرَأ عادةً من جهاز التقطير. أمَّا عندما لا يكون سوى كميَّة صغيرة من مادَّة سائلة، فإننا نلجأ إلى طريقة تحديد الغليان على سُلَّم صغير.

ب- المواد والأدوات اللازمة: المادَّة العضويَّة المراد اختبارها، غليسيرين، زيت السيليسيوم، أنابيب اختبار، أنابيب شعريَّة، ميزان حرارة، حامل، بيشر سدادات من الفلين.

ج- الإجراء التجريبي: ضع قطرتين من المادَّة المراد تحديد درجة غليانها في أنبوب اختبار صغير، واغمس في أنبوبة شعريَّة مسدودة في وسطها؛ أي على بعد 3-4 ميلي متر من الطرف. الصق الأنبوب بميزان حرارة بوساطة حلقة مطَّاطيَّة، بحيث يلامس السائل وسط مُستودع الزئبق، ثمَّ ثبِّت ميزان الحرارة بوساطة سدادة من الفلين على حامل، حيث يُغمَس الأنبوب في بيشر يحتوي على الغليسيرين أو زيت السيليسيوم، كما هو مُوضَّح في الشكل (4-10).

سخِّن البيشر ولاحظ انطلاق فقاعات غازيَّة من الأنبوب الشعري من الطرف المغموس في السائل. استمرَّ بالتسخين بلطف حتى يبدأ السائل بالغليان في أنبوب الاختبار؛ وعندئذٍ أوقِف التسخين، ولاحظ درجة الحرارة التي يرتفع فيها السائل في الأنبوب الشعري. تشير درجة الحرارة هذه إلى درجة غليان المادَّة السائلة.



الشكل (10-4): تحديد درجة الغليان على سُلَّم صغير

تجربة (10-3): تحديد درجة التجمُّد

أ– مُقدَّمة نظريَّة: تكون درجات التجمُّد لمعظم السوائل العضويَّة التي تُستخدَم كمادَّة مجهولة في هذه التجربة مُنخفضة لدرجة أنه لا يمكن تحديدها بدون استخدام الثلج الجاف (CO_2) أو الآزوت السائل. إذا كانت درجة تجمُّد المادَّة مُرتفعة؛ يمكن عندئذٍ قياس درجة تجمُّدها بدون استخدام الآزوت السائل أو الثلج الجاف؛ وكمثالٍ على ذلك نذكر البنزن والغول ثالثي البوتانول.

ب– المواد والأدوات اللازمة: أنابيب اختبار نظيفة، ميزان حرارة، كأس زجاجيَّة، المادَّة العضويَّة المدروسة، جليد، ماء.

ج– الإجراء التجريبي: خذ غراماً واحداً من المادَّة المدروسة وضعها في أنبوب اختبار نظيف، ثمَّ ضع ميزان الحرارة داخل الأنبوب. انقل الأنبوب وميزان الحرارة إلى حمَّام ثلجي (كأس يحتوي على جليد وماء). حرِّك المادَّة المدروسة بوساطة ميزان الحرارة بحذر وببطء (حتى لا ينكسر ميزان الحرارة). راقبْ درجة الحرارة التي يصبح السائل فيها عكِراً؛ أو درجة الحرارة التي تبدأ فيها البلُّورات بالتشكُّل؛ وسجِّل النتائج في دفتر عملي الكيمياء العضوية.

تجربة (10-4): تحديد الكثافة بوساطة البيكنومتر

أ– مُقدَّمة نظريَّة: إنَّ خاصيَّة الكثافة أقلُّ استعمالاً في تحديد هويَّة مادَّة ما من الثوابت الفيزيائيَّة التي جرت مناقشتها؛ والكثافة هي قياس تركيز المادَّة؛ وهي تُقاس عموماً وتُسجَّل بوحدات هي غرام لكلِّ سنتيمتر مُكعب (g/cm^3).

إنَّ أسهل جهاز لتحديد كثافة سائلٍ ما يجري بوساطة مقياس الكثافة المسمَّى بيكنومتر **pycnometer**، تكون سعته معروفة بدقَّة. يتألَّف البيكنومتر من ثلاثة أجزاء هي المنقار والكرة والذيل. المنقار والذيل هما عبارة عن أنبوب شعري، قطره الداخلي يتراوح ما بين **0.3-0.5** مم؛ ويحتوي الذيل على علامة تكون على شكل اختناق. يُوضِّح الشكل **(10-5)** نموذجاً للبيكنومتر.

ب– المواد والأدوات اللازمة: المادَّة العضويَّة المدروسة، بيكنومتر، إجاصة مطَّاطيَّة أو مُخلِّية هواء مائيَّة.

ج- الإجراء التجريبي: املأ البيكنومتر بالسائل، وذلك بوصل ذيل البيكنومتر **(3)** بإجاصة مطَّاطيَّة أو مُخلِّية هواء مائيَّة؛ ويمتصُّ السائل المراد تحديد كثافته من طرف المنقار **(1)** إلى ما بعد العلامة **(2)**. ثبِّت درجة حرارة البيكنومتر، وصِل السائل إلى العلامة عن طريق ملامسة ورق ترشيح للمنقار، ثمَّ قم بعد ذلك بوزن البيكنومتر، وحدِّد الكثافة اعتماداً على العلاقة الآتية:

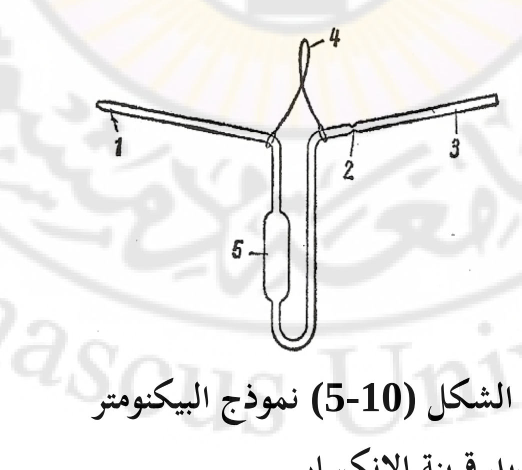
$$\mathbf{d = \frac{P - Pn}{B}}$$

حيث إنَّ:

P: وزن البيكنومتر مع السائل.

$\mathbf{P_n}$: وزن البيكنومتر وهو فارغ.

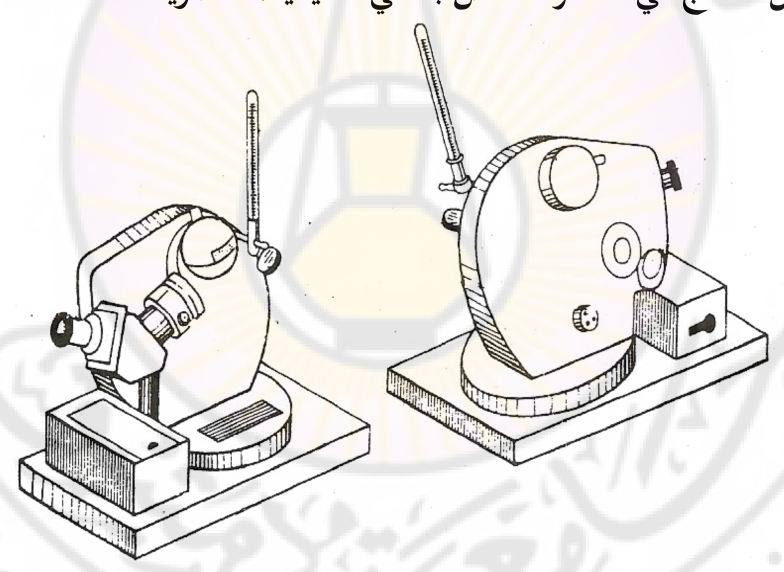
B: الرقم أو العدد المائي للماء؛ وهو وزن الماء الواصل إلى العلامة عند درجة الحرارة **4** سلسيوس (**Celsius 4**)، عندما تكون كثافة الماء **($1g/cm^3$)**.



الشكل (5-10) نموذج البيكنومتر

تجربة (5-10): تحديد قرينة الانكسار

تُعَدُّ قرينة الانكسار من الخواص الفيزيائيَّة المهمَّة للسوائل العضويَّة؛ وتتعلَّق هذه القرينة بطول موجة الضوء وبدرجة الحرارة المطبَّقة. يُستخدَم عادةً لقياس قرينة الانكسار ضوء الصوديوم الأصفر الذي يساوي طول موجته **λ 293** أنغستروم. يُرمَز لقرينة الانكسار بالرمز: **n_D^{20} ,D-** التي تعني ضوء الصوديوم الأصفر عند درجة الحرارة **20**ْ سلسيوس، علماً أنَّ هذه القيمة تتراوح ما بين القيمة **1.3** والقيمة **1.8**. تُقاس قرينة الانكسار بجهاز خاص يُسمَّى مقياس انكسار الأشعَّة **refractometer** الذي تمَّ عرضه في الشكل **(5-10)**، وتُسجَّل النتائج في الدفتر الخاص بعملي الكيمياء العضويَّة.



الشكل (6-10): جهاز تحديد قرينة الانكسار


وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University



الفصل الحادي عشر

المحِلات العضويَّة وتنقيتها



المحِلات العضويَّة وتنقيتها

11-1- مُقدَّمة عامَّة

تُستعمَل المحِلات العضويَّة بصورة واسعة في مخابر الكيمياء العضويَّة؛ فهي ضروريَّة في الاصطناع وفي تنقية نواتج التفاعل، وعند دراسة الخواص الفيزيائيَّة للمادَّة. يمكن أن تكون المحِلات العضويَّة مادَّة نقيَّة (كالغول الإيتيلي، الغول الميتيلي، الكلوروفورم، رباعي كلور الكربون، الديوكسان، خلات الإيتيل)، أو مزيجاً من المركَّبات (مثل البنزن، إيترالبترول). تُدعى المحِلات غير الممزوجة مع الماء المحِلات المطلقة؛ مثل الإيتر المطلق والغول المطلق. تمتلك جميع المحاليل العضويَّة النقيَّة خواصَ وثوابتَ فيزيائيَّة مُعيَّنة؛ مثل درجة حرارة الغليان، الكثافة، قرينة الانكسار؛ وهذه الثوابت يجب معرفتها عند تنقيتها.

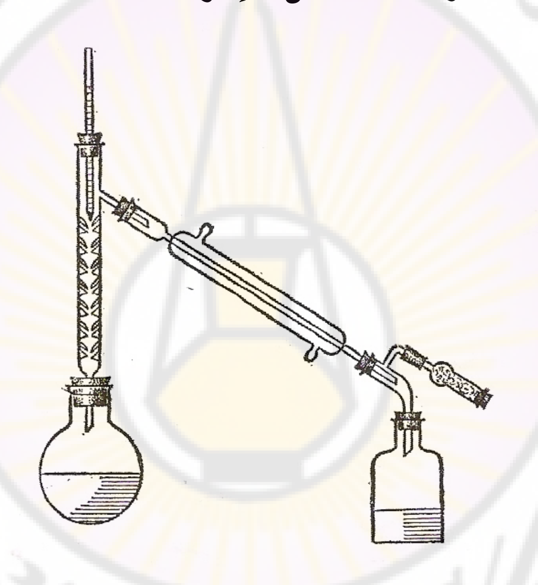
سندرس في هذا الفصل تنقية وتجفيف بعض المحِلات العضويَّة، إضافةً إلى كيفيَّة تحضير بعض الكواشف المستخدَمة في التجارب العمليَّة.

11-2- الإيتر (إيتر ثنائي الإيتيل) $C_2H_5\text{-}O\text{-}C_2H_5$

يُستعمَل الإيتر بصورة واسعة في استخلاص المركَّبات العضويَّة وفي الاصطناع

العضوي. يغلي المزيج الأيزوتروبي للإيتر والماء في درجة الحرارة 34.15ْ سلسيوس، ويحتوي على 1.26% ماء. يحتوي الإيتر التجاري إضافةً إلى الماء على الغول الإيتيلي، أسيت ألدهيد، وعلى كميَّة مُعيَّنة من فوق الأكاسيد، علماً أنَّ هذه الكميَّة تتعلَّق بمدَّة حفظ الإيتر. يجري الكشف عن وجود فوق الأكاسيد في الإيتر عن طريق أخذ بضع سنتيمترات مكعبة من منه ورجِّها بحجم مُماثِل من محلول يود البوتاسيوم (2%) المحمَّض بحمض كلور الماء الممدَّد. تتلوَّن في حال وجود فوق الأكاسيد طبقة الإيتر بلون بني، تتحوَّل إلى لون أزرق عند إضافة النشاء starch. بيد أنه يجب التخلُّص من فوق الأكاسيد قبل تقطير الإيتر، لأنه في الحالة المعاكسة يؤدي إلى انفجار وحريق. يجري تخريب فوق أوكسيد الإيتر من الإيتر برجِّ المزيج في قمع الفصل مع محلول من زاج الحديد (الزاج الأخضر) ذي التركيز(5%)، المحضَّر حديثاً والمحمَّض بكميَّة قليلة من حمض الكبريت. يؤخَذ لتنقية ليتر واحد من الإيتر حوالى 100-120 سنتيمتر مكعب من المحلول. للحصول على الإيتر المطلق يُرَجُّ في قمع الفصل الإيتر غير الحاوي على فوق الأكاسيد مع محلول مُركَّز لكلور الكالسيوم عدَّة مرات ($200cm^3$ لكلِّ ليتر إيتر). يُصَبُّ الإيتر في قارورة عاتمة تحتوي على كلور الكالسيوم اللامائي (تكون كميَّة كلور الكالسيوم 10% من وزن الإيتر). تُغلَق القارورة بسدادة من الفلين، وبعد مضي يوم أو يومين يُرشَّح الإيتر إلى قارورة جافَّة. يُرمَى إلى القارورة بضع قطع أو أسلاك من الصوديوم المعدني (حوالى 0.5-1%) من وزن الإيتر. تُغلَق القارورة بسدادة تحتوي على أنبوبة كلور

الكالسيوم. يُقطَّر الإيتر الجاف بوجود بعض القطع أو أسلاك الصوديوم الجديدة. يُحْمَى جهاز التقطير من الرطوبة بأنبوبة كلور الكالسيوم (انظر الشكل 11-1). يُحفَظ الإيتر في قوارير عاتمة تحتوي على بعض قطع الصوديوم، وتُغلَق بسدادة فلين تخرج منها أنبوبة كلور الكالسيوم. يحترق الإيتر بسرعة كبيرة، ويُشكِّل بخار الإيتر مع الهواء مزيجاً مُنفجِراً، لذلك يجب اتخاذ الاحتياطات اللازمة عند العمل بالإيتر.



الشكل (11-1): جهاز لتقطير المحِلات المجفَّفة

11-3- الغول الإيتيلي C_2H_5-OH

يُستعمَل الغول الإيتيلي بصورة واسعة على شكل مزيج أيزوتروبي يحتوي على %95.6 إيتانول و %4.4 ماء، تبلغ درجة غليانه 78.17 ْ سلسيوس. يُحضَّر الغول المطلق (%99.5) بتقطير المزيج السابق مع البنزن، حيث يتقطَّر في هذه الحالة مزيج أيزوتروبي يغلي في درجة الحرارة 64.85

سلسيوس، ويحتوي على 18.5% غول و 74.1% بنزن و 7.4% ماء. يمكن تجفيف الغول الإيتيلي بغليه مع أوكسيد الكالسيوم. يُؤخَذ لكلِّ ليتر من الغول (95.6%) 250 غراماً من أوكسيد الكالسيوم المشوي في فرن كهربائي. يُغلَى المزيج مُدَّة ست ساعات في جهاز تقطير مُرتدٍّ. يُستبدَل المبرِّد بعد ذلك بعمود تقطير يتصل بمُبرِّد مستقيم ويُقطَّر الغول إلى قابلة معزولة عن الرطوبة بوساطة أنبوبة كلور الكالسيوم. يُستحصَل على غول ذي تركيز 99.5%. يجري تقطير الغول على حمَّام مائي. تُحدَّد نسبة الغول بطريقة تعيين الكثافة والرجوع إلى الجداول الخاصَّة بذلك. يُستعمَل المغنزيوم في تجفيف الغول اللاحق، وفق التحوُّل الآتي:

$$Mg + 2C_2H_5OH \rightarrow Mg(OC_2H_5)_2 + H_2$$

$$Mg(OC_2H_5)_2 + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2C_2H_5OH$$

يُمزَج في دورق جهاز التقطير المرتدِّ المجهَّز بأنبوبة كلور الكالسيوم 5 غرامات من أسلاك المغنزيوم مع 100 سنتيمتر مكعب من الغول (99.5%) و0.5 غرام من اليود. يُسخَّن المزيج حتى بدء التفاعل في الحوجلة. تُسخَّن من جديد بعد انتهاء التفاعل وحتى تنحلَّ كلُّ أسلاك المغنزيوم. يُصَبُّ 900 سنتيمتر مكعب من الغول المطلق. يُغلَى المزيج مُدَّة نصف ساعة، ثمَّ يُقطَّر في جهاز تقطير مُجهَّز بأنبوبة كلور الكالسيوم. يُرمَى القسم الأول من القطَّارة (حوالى 20-30 سنتيمتراً مكعباً). نحصل على الغول الإيتيلي بنسبة نقاوة (99.95%). يُستعمَل أيضاً الصوديوم المعدني لتجفيف الغول، وللتخلُّص من الإيتر إيتيلي. يجري التخلُّص من الماء وفق التحوُّل الآتي:

$$2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5ONa + H_2$$

$$2C_2H_5ONa + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + NaOH$$

يتَّجه التفاعل نحو اليمين نتيجةً لتفاعل الصود الكاوي مع الإستر:

$$RCOO\ C_2H_5 + NaOH \rightarrow RCOONa + C_2H_5OH$$

يُحرَّك في دورق تقطير مُجهَّز بمُبرِّد وأنبوبة كلور الكالسيوم ليتر واحد من الغول (99.5%) و 7 غرامات من الصوديوم النظيف؛ يُضاف بعد انحلال الصوديوم التام 27.5 غرام من ثنائي إيتيل فتالات. يغلي المزيج مُدَّة ساعتين، ويُقطَّر بعد ذلك على حمَّام مائي. تُجهَّز القابلة بأنبوبة كلور الكالسيوم، ويُرمى 20-30 سنتيمتراً مكعباً من القطَّارة الأولى. يُستحصَل على غول إيتيلي يحتوي على 0.05% ماء، ودرجة غليانه 78.3° سلسيوس.

يحترق الغول بسهولة ويُشكِّل بخار الغول مع الهواء مزيجاً مُنفجِراً، لذلك يجب اتخاذ الاحتياطات اللازمة كافةً كما ذكرنا سابقاً في حالة الإيتر.

4-11- الغول الميتيلي CH_3OH

تبلغ درجة غليان الغول الميتيلي 64.7° سلسيوس، ويُوجَد فيه الأسيتون والماء بنسبة (0.1-1%). لتقطير الغول الميتيلي يُقطَّر في جهاز تقطير يحتوي على عمود. تُجمَع القطَّارة التي تتقطَّر في درجة الحرارة 64° سلسيوس. يغلي الميتانول مع المغنزيوم (كما في حالة الإيتانول) للتخلُّص من الماء.

الميتانول سريع الاحتراق، وسام جداً عند ملامسته الجلد وعند بلعه أو

استنشاقه؛ حيث يؤدِّي شرب 10-15 غراماً منه إلى تسمُّم خطير يبدأ بالعمى ثمَّ الموت؛ لذلك يجب استعمال أدوات خاصَّة عند العمل بالميتانول مع اتخاذ الاحتياطات اللازمة لذلك.

11-5- الكلوروفورم $CHCl_3$

تبلغ درجة غليان الكلوروفورم 61.2 ْ سلسيوس، يغلي مزيجه الأيزوتروبي مع الماء (3.5%) ومع الغول (4%) في درجة الحرارة 55.5 ْ سلسيوس. يحتوي الكلوروفورم التجاري على الغول الإيتيلي لربط الفوكسين المتشكِّل نتيجةً للتفكُّك الضوئي للكلوروفورم. تجري تنقية الكلوروفورم برجِّه مع حمض الكبريت المركَّز، ثمَّ غسله بالماء وتجفيفه بكلور الكالسيوم وتقطيره. يُؤخَذ لكلِّ $100cm^3$ كلوروفورم $5cm^3$ من حمض الكبريت المركَّز. يؤثِّر الكلوروفورم على الجملة العصبيَّة، ويمكن أن ينفجر عند ملامسته الصوديوم المعدني.

11-6- رباعي كلور الكربون CCl_4

تبلغ درجة غليان الكلوروفورم 76.87 ْ سلسيوس، ويغلي مزيجه الأيزوتروبي مع الماء (4.1%) في درجة الحرارة 66 ْ سلسيوس، أما مزيجه مع الماء (4.3%) والغول (9.7%) فيغلي في درجة الحرارة 61.8 ْ سلسيوس. يكفي تقطير رباعي كلور الكربون كي نحصل عليه نقيَّاً. يتسبَّب رباعي كلور الكربون بآلام في الرأس، وهو مادَّة سامَّة تُفقِد الوعي، كما يمكن له أن ينفجر عند ملامسته الصوديوم المعدني، علماً أنه غير قابل للاشتعال.

11-7- البنزن C_6H_6

تبلغ درجة غليان البنزن 80.1ْ سلسيوس، ينحلُّ الماء في البنزن في درجة الحرارة 20ْ سلسيوس بنسبة 0.06%. يُستخدَم حمض الكبريت المركَّز في تنقية البنزن. يُشكِّل البنزن مع الماء مزيجاً أيزوتروبياً يغلي في درجة الحرارة 69.25ْ سلسيوس، يحتوي على 91.17% بنزن. يُستعمَل لسحب الماء من البنزن تقطير المزيج الأيزوتروبي، إضافةً إلى المعالجة بالصوديوم المعدني، والبنزن خطِر الاشتعال، يُشكِّل مزيجاً مُنفجِراً مع الهواء، وهو مادَّة سامَّة جداً، يُسبِّب استنشاقه وملامسته للجلد التسمُّمَ، ثمَّ الموت.

تحضير بعض الكواشف

1- كاشف تولانز: يتألَّف كاشف تولانز من محلولين، هما:

أ– المحلول A: يُحَلُّ 30 غراماً من نترات الفضة $AgNO_3$ في 300 سنتيمتر مكعب من الماء المقطَّر، ثمَّ يُوضَع المحلول في قارورة عاتمة .

ب– المحلول B: يُحَلُّ 20 غراماً من هيدروكسيد الصوديوم NaOH في 300 سنتيمتر مكعب من الماء المقطَّر، ثمَّ يُوضَع في قارورة لحين الاستخدام.

عند الحاجة إلى ستخدام كاشف تولانز يُخلَط المحلول (A) مع المحلول (B) فقط عندما نريد استعمال الكاشف، ثمَّ يُضاف إليهما محلول مُركَّز من هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH قطرةً بعد قطرة مع الرجِّ، حتى الانحلال التام لأوكسيد الفضَّة المتشكِّل في البداية.

2- كاشف فهلنغ: يتألَّف كاشف فهلنغ أيضاً من محلولين، هما:

المحلول **A**: يُذاب **34.64** غرام من كبريتات النحاس **($CuSO_4.5H_2O$)** في الماء المقطَّر، ويُكمَّل الحجم إلى **500** سنتمتر مكعب.

المحلول **B**: يُذاب **173** غراماً من ملح روشل (طرطرات الصوديوم والبوتاسيوم)، و**65** غراماً من هيدروكسيد الصوديوم في الماء المقطَّر، ويُكمَّل الحجم إلى **500** سنتيمتر مكعب. يُمزَج المحلولان **A** و**B** مع بعضهما عند إجراء التجربة وبنسب مُتساوية.

3- كاشف شيف: يُحَلُّ غرام واحد من الفوكسين (الروزانيلين) في **300** سنتيمتر مكعب من الماء الساخن، ويُقَرقَر فيه بلاماء حمض الكبريتي **SO_2** حتى يصبح المحلول عديم اللون أو أصفر باهتاً. يُمدَّد الحجم إلى **1000** سنتيمتر مكعب، ويُحفَظ في قوارير داكنة اللون.

4- كاشف نسلر: يتألَّف كاشف شيف من المحلول **A** والمحلول **B**

أ– يُحَلُّ **13.55** غرام من كلور الزئبق و **36** غراماً من يود البوتاسيوم في الماء ويُكمَّل الحجم إلى **500** سنتيمتر مكعب.

ب– يُحَلُّ **135** غراماً من الصود الكاوي في الماء، ويُكمَّل الحجم إلى **500** سنتيمتر مكعب. يُمزَج المحلولان عند الاستعمال بنسبة **190** سنتيمتر مكعب من المحلول **A** و **80** سنتيمتر مكعب من المحلول **B**.

5- كاشف لوكاس: يُحَلُّ **110** غرامات من كلور التوتياء اللامائي في **100** سنتيمتر مكعب من حمض كلور الماء المركَّز بعد التبريد.

6- كاشف 2، 4- ثنائي نتروفينيل الهيدرازين: يُحَلُّ 3 غرامات من 2، 4 ثنائي نتروفينيل الهيدرازين في 15 سنتيمتراً مكعباً من حمض الكبريت المركَّز، ويُضاف هذا المحلول مع التحريك إلى محلول مُؤلَّف من 20 سنتيمتراً مكعباً من الماء و 70 سنتيمتراً مكعباً من الغول الإيتيلي (95%). يُحرَّك المزيج ويُرشَّح، ويُستحصَل على رشاحة كاشف الاختبار.

7- كاشف محلول ثنائي كبريتيت الصوديوم: يُحضَّر المحلول المشبَع لثنائي كبريتيت الصوديوم بحلِّ 40 غراماً من هيدروكسيد الصوديوم في 150 سنتيمتراً مكعباً، ثمَّ يُقَرقَر غاز ثنائي أوكسيد الكبريت SO_2 حتى الإشباع. تُحدَّد نهاية الإشباع باختفاء لون الفينول فتالئين عند إضافة قطرتين منه.

8- كاشف حمض فوق اليود: يُحَلُّ نصف غرام من بارا حمض فوق اليود H_5IO_4 في 100 سنتيمتر مكعب من الماء المقطَّر.

9- محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم : يُحَلُّ 25 غراماً من ثنائي كرومات البوتاسيوم في 50 سنتيمتراً مكعباً، ثمَّ يُضاف بصورة تدريجيَّة وبحذر؛ ومع التحريك المستمرِّ 1000 سنتيمتر مكعب من حمض الكبريت المركَّز.

10- محلول اليود في يود البوتاسيوم: يجري تحضيره بحلِّ 5 غرامات من اليود في 200 سنتيمتر مكعب يحتوي على 10 غرامات من يود البوتاسيوم.

11- المحلول النشادري لأوكسيد الفضَّة: يُضاف هيدروكسيد الأمونيوم NH_4OH تنقيطاً وبصورة تدريجيَّة إلى محلول نتر ات الفضَّة $AgNO_3$ حتى انحلال الراسب المتشكِّل في البداية.

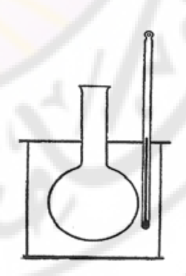
12- المحلول النشادري لأوكسيد النحاس: يُضاف **1-2** سنتيمتر مكعب من محلول هيدروكسيد الأمونيوم المركَّز إلى غرام واحد من كلوريد النحاسي و **10** سنتيمترات مكعبة من الماء. يُرَجُّ المزيج بقوَّة، ثمَّ يُترَك ليرقد. يُبان المحلول ويُحفَظ فوق نحاس معدني على شكل قطع، شبكة أو خيوط. يمكن الحصول على كلوريد النحاسي النشادري بحلِّ **10** غرامات من كلوريد النحاسي في **100** سنتيمتر مكعب من هيدروكسيد الأمونيوم المركَّزة، ثمَّ يُمدَّد المحلول إلى الحجم **500** سنتيمتر مكعب. يمكن تحضير المحلول النشادري لأملاح النحاسي باستعمال أملاح النحاس، وعندئذٍ سنحتاج إلى استهلاك كميَّات كبيرة من هيدروكسيل أمين كمرجِع.

13- مسحوق أوكسيد النحاس: يُطحَن أوكسيد النحاس، ثمَّ يُسخَّن حتى الدرجة الحمراء القاتمة في إناء من البورسلان. يُبرَّد ببطء، ثمَّ يُوضَع في مُجفِّف.

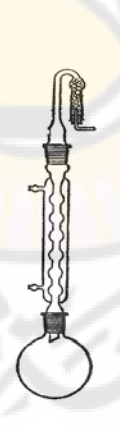
14- مطبوخ النشاء: يُحضَّر مطبوخ النشاء بحلِّ غرام واحد من النشاء المنحلِّ في **10** سنتيمترات مكعبة من الماء البارد. يُضاف بالتدريج إلى **90** سنتيمتراً مكعباً من محلول مُشبَع من كلوريد الصوديوم المغلي؛ يُسخَّن بعد ذلك حتى الغليان ثمَّ يُبرَّد.

15- الكلس الصودي: يُمزَج مسحوق الكلس المطفأ مع نصف وزنه من محلول الصود الكاوي، ثمَّ يُبخَّر. يُسخَّن المزيج بهدف التخلُّص من آثار الماء. عند استعمال الكلس الصودي التجاري، فإنه يُكلَّس ويُبرَّد، ثمَّ يُوضَع في مُجفِّف زجاجي لحين الاستعمال.

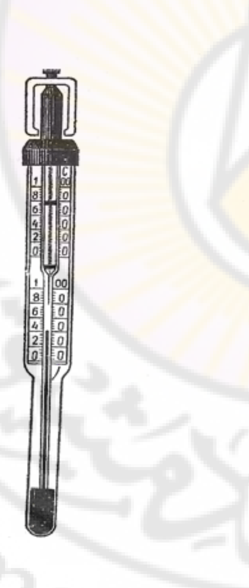
بعض الأدوات والأجهزة المخبريَّة المستخدَمة



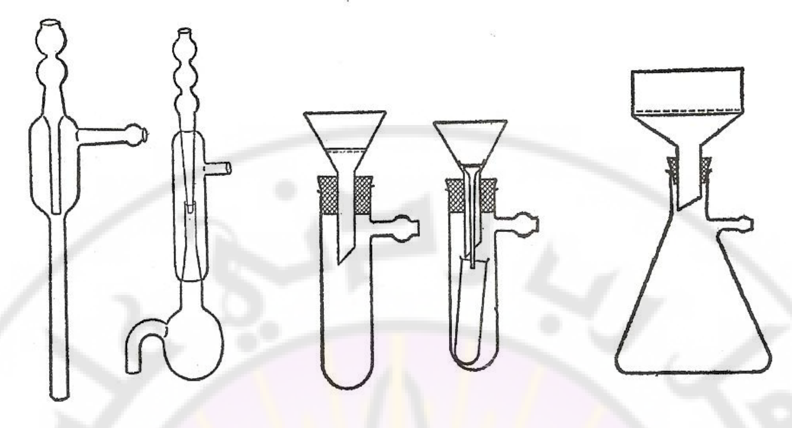
نموذج الحمَّام الهوائي



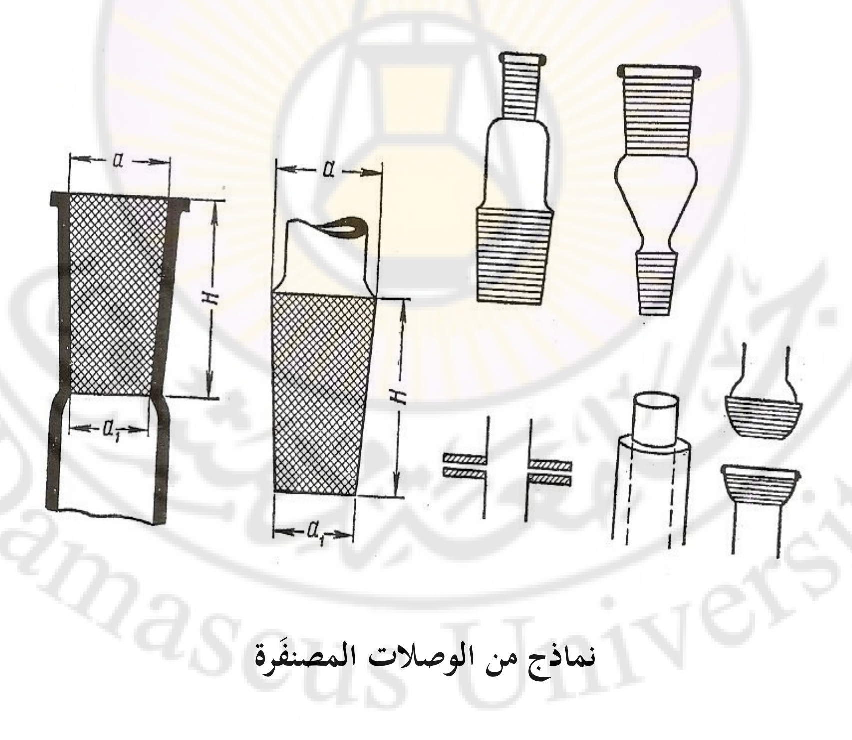
دورق مع مُبرِّد مُرتدٍّ



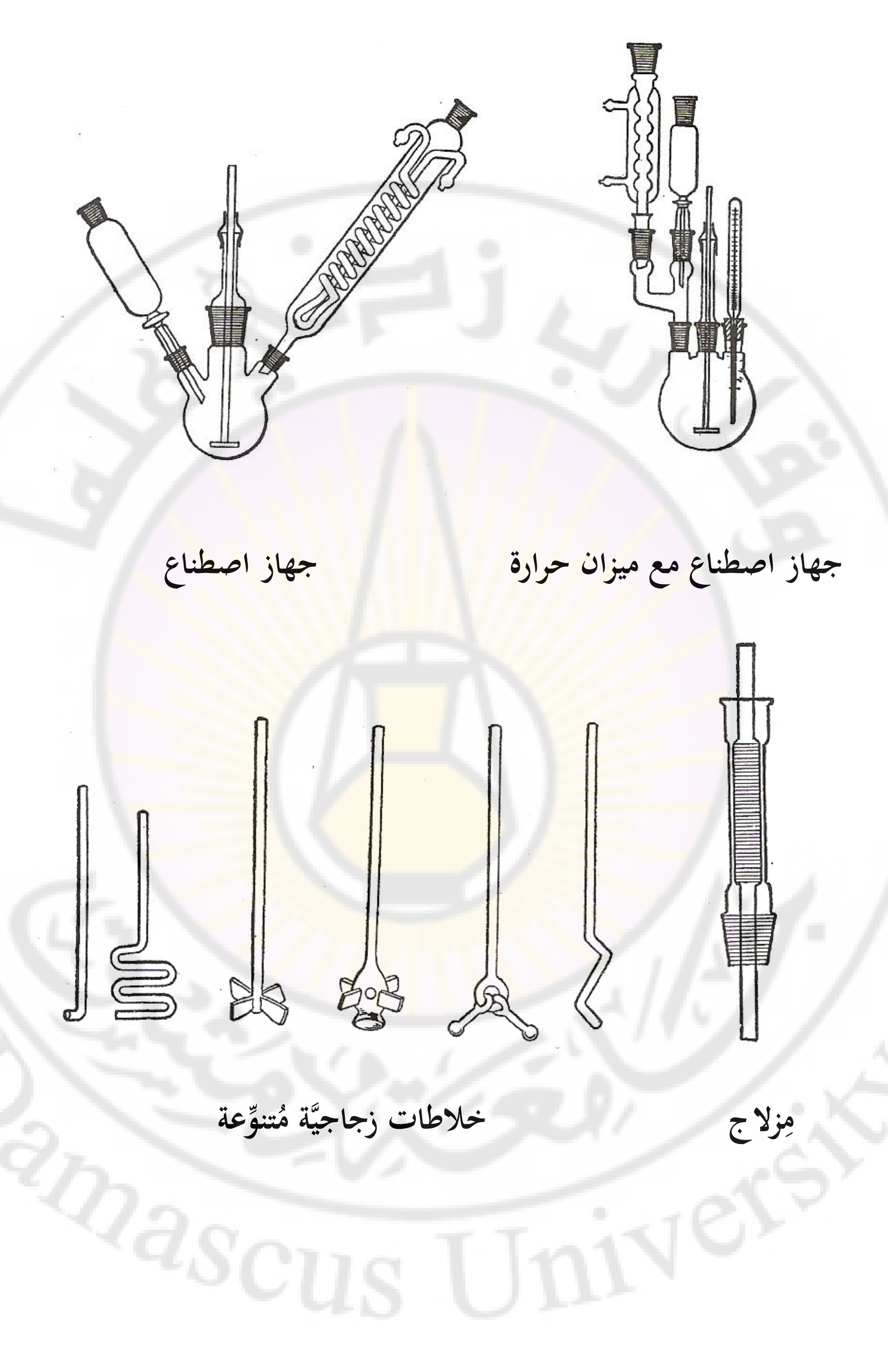
ميزان حراة (تماس)



جهاز ترشيح تحت الخلاء   جهاز ترشيح تحت الخلاء (ميكروئي)   مُخلية مائيَّة



نماذج من الوصلات المصنفَرة



جهاز اصطناع مع ميزان حرارة

جهاز اصطناع

مِزلاج

خلاطات زجاجيَّة مُتنوِّعة


وقل رب زدني علما
جامعة دمشق
Damascus University

المصطلحات العلميَّة

A

Abnormal	غير نظامي
Absolute	مُطلق
Absorbent	ماص، مادة ماصَّة
Absorption	امتصاص
Acetaldehyde	ألدهيد الخلِّ
Acetate	خلات، أسيتات
Acetic Acid	حمض الخلِّ
Acid anhydride	بلا ماء الحمض
Acidification	تحميض
Acid number, Acid value	قرينة الحموضة، الرقم الحمضي
Acid treatment	معالجة بالحمض
Acrolein	أكرولين

Addition إضافة، ضم
Adsorbate المادَّة الممتزَّة، المادَّ الممزوزة
Adsorbent المادَّة المازَّة
Adsorption امتزاز، ادمصاص
Aggregate يرجُّ، يخضُّ
Air bath حمَّام هوائي
Air condenser مُكثِّف هوائي
Air cooling تبريد بالهواء
Air drier مُجفِّف هوائي
Alcohol, alcohols غول، أغوال
Alcoholate غولات
Alcoholic fermentation تخمُّر غولي
Alcoholic solution محلول غولي
Aldehyde, aldehydes ألدهيد، ألدهيدات
Aliphatic أليفاتي، مفتوح
Amphoteric مُذبذب
Analysis تحليل
Anhydride بلا ماء
Anhydrous لا مائي، بلا مائي
Apparatus جهاز
Aqua ammonia محلول النشادر المائي
Aqueous مائي
Arachidic acid حمض فستق العبيد
Aroma عبير، شذى، نكهة
Aromatic عطري، أروماتي

Arsenic	**زرنيخ، زرنيخي**
Arsine	**أرسين، زرنيخ الهيدروجين**
Aryl	**أريل**
Asbestos	**أزبست، أميانت**
Aseptic	**مُطهَّر، مُعقَّم**
Auto decomposition	**تفكّك ذاتي**
Barometer	**مقياس الضغط، بارومتر**

B

Basin	**حوض**
Bath	**حمَّام**
Bean oil	**زيت الصويا**
Beeswax	**شمع النحل**
Benzene	**بنزن**
Benzyl	**بنزيل**
Bicarbonate	**ثنائي الكربونات، كربونات حامضيَّة**
Blank determination	**تحديد أو اختبار الشاهد (الأبيض)**
Boiling point	**نقطة الغليان**
Bond	**رابطة**
Bromination	**بَرْوَمة**
Bubble	**فقاعة**
Büchner funnel	**قمع بوخنر (بوشنر)**
Burette	**سحاحة**
Burner	**مصباح لهب**
Butanol	**بوتانول، الغول البوتيلي**
Butyrate	**زبدات، بوتانوات**

Butyric acid	**حمض الزبدة**
By- product	**مُنتَج ثانوي**

C

Caffeine	**كافئين**
Calcination	**تكلّس**
Capacity	**سعة، طاقة**
Capillarity	**الخاصَّة الشعريَّة**
Capillary	**شعري**
Capillary tube	**أنبوب شعري**
Carbohydrate	**كربوهيدرات، هيدرات الكربون**
Carbonaceous	**كربوني**
Carbonation	**تحويل إلى كربونات**
Carbon dioxide snow	**ثلج كربوني**
Carbonization	**تفحُّم، تفحيم**
Carbonyl group	**زمرة كربونيليَّة**
Carboxylic acids	**حموض كربوكسيليَّة**
Catalysis	**وساطة، تحفيز**
Catalyst	**وسيط، حفَّاز**
Catalytic reduction	**إرجاع وساطي**
Caustic	**كاوٍ**
Celsius	**سلسيوس**
Centigrade degree	**درجة مئويَّة**
Centinormal solution	**محلول جزء من مائة نظامي**
Chain	**سلسلة**
Characteristic	**مُميِّز، صفة مُميِّزة**

Chief product	**مُنتَج رئيسي**
Chlorination	**كَلْوَرة**
Chloroform	**كلوروفورم**
Chromatography	**كروماتوغرافيا**
Chromic acid	**حمض الكروم**
Citrate	**ليمونات، سترات**
Classification	**تصنيف**
Coil cooler	**مُبرِّد حلزوني**
Coil condenser	**مُكثِّف حلزوني**
Colorless, colourless	**عديم اللون**
Column	**عمود**
Combination	**اتحاد**
Combustible	**قابل للاحتراق**
Combustion	**احتراق**
Complex	**مُعقَّد**
Component	**مُكوِّن، مُركِّب**
Composition	**تركيب**
Compound	**مُركَّب، اتحاد**
Concentration	**تركيز**
Condensation	**تكاثف**
Conductivity	**الناقليَّة**
Conical flask	**أرلينة، دورق مخروطي**
Conjugated double bonds	**روابط مُضاعفة مترافقة**
Constituent	**مُكوِّن**
Consumption	**استهلاك**

Contact	**تلامس، ملامسة**
Container	**وعاء، مستودع**
Content	**مُحتوى**
Coolant, cooling agent	**مُبرِّد، عامل تبريد**
Cooling bath	**حمَّام تبريد**
Co- ordinate bond	**رابطة تساندِيَّة**
Cork	**فلينة، سدادة**
Cork borer	**ثاقبة الفلين**
Cork stopper	**سدادة فلين**
Correction	**تصحيح**
Cotton wool	**صوف زجاجي**
Covalent bond	**رابطة مشتركة**
Cracking	**تكسير، تحطيم**
Crucible	**بوتقة**
Crystal	**بلّور**
Crystallization	**بَلوَرة، تبلور**
Crystallizer	**حوض بلورة**
Cyanide	**سيانيد**

D

Dangerous	**خطِر**
Decarboxylation	**نزع الكربوكسيل**
Deactivation	**تخميل، إفقاد الفاعليَّة الكيميائيَّة**
Decinormal	**عشر نظامي**
Decolorizing agent	**عامل مُزيل للألوان**
Decomposition	**تفكّك**

Dehydration	**بَلْمهة**
Dehydrogenation	**نزع الهيدروجين**
Deemulsification	**عامل إزالة الاستحلاب**
Derivatives	**مُشتقَّات**
Desiccant	**مادَّة مُجفِّفة**
Desiccator	**مُجفِّف، وعاء للتجفيف**
Destructive distillation	**تقطير إتلافي**
Detection	**كشف**
Determination	**تحديد، تقدير**
Diluted	**مُمدَّد، مُخفَّف**
Dilution	**تمديد، تخفيف**
Disinfectant	**مُطهِّر، مُعقِّم**
Displacement	**إزاحة**
Dissociation	**تفكّك**
Dissolving	**انحلال، حلٌّ**
Distillation, distilling	**تقطير**
Distillation flask	**حوجلة تقطير**
Distiller	**مُقطِّر، جهاز تقطير**
Distribution coefficient	**مُعامل التوزُّع، عامل التوزيع**
Double bond	**رابطة مُضاعفة، رابطة مُزدوجة**
Dropping bottle	**زجاجة قطّارة**
Drying	**تجفيف**
Dye, dyestuff	**صبغة، صبغ، صباغ**

E

Ebullioscopy	**ارتفاع درجة الغليان**

Ebullition	غلي، غليان، فوران
Effect	فعل، أثر
Elastomers	عوامل مرونة
Electric furnace	فرن تجفيف
Electric heating plate	سخَّانة كهربائيَّة
Electrolysis	تحليل كهربائي
Electrolyte	كهرليت
Electron pair	زوج إلكتروني
Electropositive	كهرجابي
Elimination	حذف
Emery	صنفرة
Emission	انبعاث، إصدار
Emulsification, Emulsion	استحلاب
Endothermic	ماص للحرارة
Entrainment	جَرْف
Equilibrium	توازن
Equipment	معدَّات، تجهيزات
Equivalence	تكافؤ
Equivalent	مُكافئ
Erlenmeyer	حوجلة مخروطيَّة الشكل، دورق
Esterfication	أسترة
Ether	إيتر
Ethylate	إيتيلات
Ethyl alcohol	غول إيتيلي
Evaporation	تبخُّر، تبخير

Excess	فَرْط، زيادة،
Exchange	تبادل
Exothermic	ناشر للحرارة
Explosion	انفجار
Explosive	مُتفجِّر
Extinction	إطفاء، انطفاء
Extraction	استخلاص، استخراج
Extraction apparatus	جهاز استخلاص
Extraction with solvents	الاستخلاص بالمذيبات

F

Factor	عامل، مُعامل
Fats	دسُم، دهون
Fat Saponification	تصبُّن الدهون
Fatty acids	حموض دسمة
Fatty oil	زيت دهني
Fehling's solution	محلول فهلنغ
Fermentation	تخمُّر، تخمير
Ferric chloride	كلوريد الحديد
Ferrous chloride	كلوريد الحديدي
Filling	ملْء، حشو
Filtrate	رشاحة
Filtration	ترشيح
Fine	ناعم، دقيق
Fire hazards	أخطار النار
Fireproof	مُقاوم للنار، مُقاوم للحريق

First aid	**الإسعافات الأوليَّة**
Fixation	**تثبيت**
Flame	**لهب**
Flameless	**عديم اللهب، بدون لهب**
Flask	**دورق**
Flavor, flavour	**طعم، نكهة**
Flexible	**مرن، لدِن**
Flow, flux	**تفَّق، جريان**
Fluid	**مائع**
Fluorescence	**فَلْوَرة**
Fluorine	**فلور**
Foam	**رغوة**
Formate	**نملات**
Formation	**تشكّل**
Formic acid	**حمض النمل**
Formula	**صيغة**
Fractional	**جزئي، تجزيئي**
Fractionation	**تجزئة**
Free radicals	**الجذور الحرَّة**
Freezing	**تجمُّد، تجميد**
Freezing point	**نقطة التجمُّد**
Fume hood, fume cupboard	**ساحبة غازات**
Functional group	**زمرة وظيفيَّة**
Funnel	**قمع**
Furnace	**فرن**

Fusible	قابل للانصهار، صهور
Fusion	انصهار

G

Gaseous	غازي
Gasoline	غازولين، بنزين
Gauge	مقياس
Gel	هلام
Generator	مُولِّد
Geneva nomenclature	تسمية جنيف
Glacial acetic acid	حمض الخلِّ الثلجي
Glass	زجاج
Glass blowing	نفخ الزجاج
Glass fibre, glass fiber	ليف زجاجي
Glass ware	آنية زجاجيَّة
Glass wool	صوف زجاجي
Gloves	قفَّازات
Goggles	نظّارات وقاية
Graduated	مُدرَّج
Graduation	تدرُّج، تدريج
Granular	حُبيبي
Grease	دهن، شحم
Group	زمرة، مجموعة
Gum	صمغ

H

Halide	مُركَّب هالوجين
Halogen compounds	المُركَّبات الهالوجينيَّة

Halogenation	هَلْجنة
Hardening	تقسية
Harmful	مُؤذٍ، ضار
Hazard	خطِر، مخاطرة
Heat	حرارة
Heater	سخَّان، جهاز تسخين
Heating	تسخين
Heating bath	حمَّام تسخين
Hermetic	مُحكم السدِّ
Heterogeneous	غير مُتجانس
Hexagonal	سداسي، مُسدَّسي
Hole	فتحة، ثقب
Homologue	مُتماثل، مُتشاكل
Hood	ساحبة هواء
Humidity	رطوبة
Hydrate	هيدرات
Hydration	إماهة
Hydride	مُركَّب هيدروجين، هيدريد
Hydrocarbons	فحوم هيدروجينيَّة
Hydrobrmide	بروم هيدرات
Hydrogen bond	رابطة هيدروجينيَّة
Hydrolysis	حلمهة
Hydrophobic	راهب للماء، كاره للماء
Hydroscopic	ماص للرطوبة، شره للماء
Hydrous	مائي

Hydroxide	هيدروكسيد
Hydroxyl	هيدروكسيل

I

Ice	جليد
Ideal gas	غاز كامل
Identification	تحديد الهويَّة
Identify	يُحدِّد الهويَّة
Ignition	إشعال، اشتعال
Immerse	يغمر، يغطس
Immersion	غَمْر، غَطْس
Immiscible	غير قابل للامتزاج
Impermeable	كتيم، غير نافذ للماء
Impregnation	نقع
Impurities	شوائب
Inactive	غير فعَّال، غير نشيط
Incineration	ترميد، تحويل إلى رماد
Incombustible	غير قابل للاحتراق
Increasingly	على نحوٍ متزايد، بازدياد
Index	فهرس، قرينة
Indicator	مُشعِر، دليل
Indigo	نيلة
Induction	تحريض
Industrial	صناعي
Industrialization	تصنيع
Inert	خامل

Infiltration	ارتشاح، تسرُّب
Infra red	تحت الحمراء
Infusible	غير قابل للانصهار، غير صهور
Injection	حقن
Insolubility	عدم الانحلال، لا انحلاليَّة
Insoluble	عديم الانحلال، غير حلول
Instability	عدم الاستقرار، لا استقرار
Installation	نصب، تركيب
Instrument	أداة، جهاز
Instrumental analysis	تحليل آلي
Intensification	تقوية، تشديد
Intensity	شدَّة
Interaction	تأثير أو فعل متبادل
Interference	تداخل
Intermediate	مُنتَج أو مُركَّب وسطي
Intermolecular	ما بين الجزيئات
Iodination	يَوْدَدة
Iodometry	مقياس اليود
Ion	شاردة، أيون
Ionic bond	رابطة شارديَّة
Ionization	تشرُّد، تأيُّن
Irregular	غير نظامي
Irreversible	غير عكوس، لا عكوس
Irritant	مُثير، مُهيِّج
Isolation	عزل

Isomer	مماكب
Isomerism	تماكب
Isotope	نظير

I

Javelle water	ماء جافيل
Joint	وصلة

K

Kerosine	كاز، كيروسين
Kjeldahl flask	دورق كيلدال

L

Laboratory	مخبر
Laboratory accidents	حوادث مخبريَّة
Laboratory apparatus	أجهزة مخبريَّة
Laboratory work	عمل مخبري
Lacmus, litmus	عبَّاد الشمس
Leakage	هروب، تسرُّب
Leather	جلد
Lemon oil	زيت أو روح الليمون
Level	مستوى
Ligand	مُرتبِطة، لاجنة
Lime	كلس حي
Lime paste	كلس مُطفأ
Lime water	رائق الكلس
Liquefaction	تميُّع، تمييع
Liquid	سائل
Loss	فقْد، خسارة

Lubricant	**مزلق، مشحم**
Luminescence	**تلألؤ، تألّق**
Luster	**بريق**
Lye	**محلول القلي**

M

Manometer	**مقياس الضغط**
Marsh gas	**غاز المستنقعات**
Material, materials	**مادَّة، مواد**
Maximum	**أعظمي، حد أقصى**
Measurable	**قابل للقياس**
Mean value	**القيمة الوسطى**
Measurement	**قياس**
Mechanical agitation	**رجّ أو خضّ ميكانيكي**
Mechanical stirrer	**خلاَّط ميكانيكي**
Mechanism	**آليَّة**
Melt	**مصهور**
Melting	**صهْر**
Melting point	**درجة أو نقطة الانصهار**
Mercury	**زئبق**
Metal	**معدن**
Method	**طريقة، نهج، منهج**
Methyl alcohol	**غول ميتيلي**
Microscope	**مِجهر**
Migration	**هجرة**
Mine gas	**غاز المناجم**

Mineral	معدني
Miscible	قابل للامتزاج
Mix	يخلط، يمزج
Mixing,	خلْط، مزْج
Mixture	خليط، مزيج
Mobile	مُتحرِّك
Modification	تعديل، تغيير
Moisture	رطوبة
Molality	التركيز الجزيئي الوزني
Molarity	التركيز الجزيئي الحجمي
Mole	مول، جزيئة غراميَّة
Molecular weight	وزن جزيئي
Multivalent	مُتعدِّد التكافؤ

N

Nascent hydrogen	هيدروجين وليد
Naphta	نفط، نفطا
Naphtol	نفتول
Neural	معتدل
Neutralization	تعديل
Nitrate	نترات
Nitration	نترجة
Nitric acid	حمض الآزوت
Nitrous acid	حمض الآزوتي
Noble gases	الغازات النبيلة
Nomenclature	تسمية

Non- aqueous	لامائي
Non- polar bond	رابطة مُتجانسة الأقطاب
Normal	نظامي
Normality	عيار، نظاميّة
Noxious	مُؤذٍ، ضار
Nozzle	فوهة، بزبار، فم خرطوم الماء
Occurrence	حدوث، حصول، ظهور

O

Octet	ثمانيَّة
Odor, odour	رائحة
Odorless, odourless	عديم الرائحة
Offensive odor	رائحة كريهة
Oil, oils	زيت، زيوت
Oil bath	حمّام زيتي
Oily	زيتي
Ointment	مرهم
Oleate	زيتات
Oleum acid	حمض زيت، حمض أولييك
Olive oil	زيت زيتون
Operation	عمليَّة
Optical activity	فعاليَّة ضوئيَّة
Organic	عضوي
Organic chemistry	كيمياء عضويَّة
Orientation	توجيه
Output	مردود

Oxalate	**حمّاضات، أوكزالات**
Oxalic acid	**حمض الحمّاض**
Oxidation	**أكسدة**
Oxidation number	**رقم الأكسدة**
Oxide	**أوكسيد**
Oxidizable	**قابل للأكسدة**
Ozone	**أوزون**

P

Palmitic acid	**حمض النخل**
Paper chromatography	**ورق كروماتوغرافي**
Particle	**دقيقة، جُسيم**
Pattern	**نموذج، عيِّنة، نمط**
Per cent	**بالمائة**
Percentage	**نسبة مئوية**
Peroxide	**فوق الأكسيد**
Petrochemicals	**بتروكيميائيات**
Petroleum	**نفط، بترول**
Petroleum ether	**إيتر البترول**
Phase	**طور**
pH determination	**قياس الحموضة، قياس pH**
Photochemistry	**كيمياء ضوئية**
Photolysis	**تفكّك ضوئي**
Photosynthesis	**الاصطناع أو التركيب الضوئي**
Physical constant	**ثابت فيزيائي**
Pig Iron	**الحديد الصبّ**

Pigment	صبغ، خضاب، بيجمنت
Pink	زهري، لون الزهر، وردي
Pipe	أنبوب، ماسورة
Pipe cooler	مُبرِّد أنبوبي
Pipette	ماصَّة
Plastic	لدِن،
Plasticity	لدونة
Plasticizer	مُلدِّن
Plate	صفيحة، طبق
Plug	سدادة
Pointer	مُؤشِّر
Poison	سمّ
Poisoning	تسمُّم
Poisonous	سام
Polarization	استقطاب
Polar bond	رابطة قطبية
Pole	قطب
Pollution	تلوُّث
Porcelain	بورسلان، خزف صيني
Pore	مسام
Porosity	مساميَّة
Porous	مسامي، ذو مسامات
Position	موضع، موقع
Positive	موجب، إيجابي
Potassium	بوتاسيوم

Potassium carbonate	**كربونات البوتاسيوم**
Potential	**كمون**
Powder	**مسحوق، بودرة**
Precious metals	**المعادن الثمينة**
Precipitant	**كاشف مُرسِّب**
Precipitate	**يُرسِّب**
Precision	**دقَّة**
Preliminary test	**اختبار تمهيدي**
Preparation	**تحضير، إعداد**
Preservation	**وقاية، حفظ**
Pressure	**ضغط**
Procedure	**إجراء، طريقة العمل**
Process	**عمليَّة**
Processing	**معالجة**
Product	**ناتج، مُنتج**
Production	**إنتاج**
Property	**صفة، خاصَّة، خاصيَّة**
Proportion	**نسبة، تناسب**
Protection	**حماية، وقاية**
Proton	**بروتون**
Pump	**مِضخَّة**
Pumping	**يضخُّ**
Purification	**تنقية**
Purple	**أرجواني**
Putrefaction	**تعفُّن، فساد**

Pyrolysis	تحلّل حراري
Pyrolyze	يُحلِّل بالحرارة العالية

Q

Qualitative analysis	تحليل كيفي
Quality	نوعيَّة
Quantitative analysis	تحليل كمي
Quantity	كميَّة
Quantum mechanics	الميكانيك الكمومي
Quartz	كوارتز، مرو
Quaternary	رابعي
Quench	يُطفئ
Quenching	إطفاء
Quicklime	كلس حي، جير حي
Quinquevalent	خماسي التكافؤ

R

Radiation	إشعاع
Radiator	مُشِع، مِشعاع
Radical	جذر
Radioactive	إشعاعي النشاط
Radioactivity	نشاط إشعاعي
Radiochemistry	الكيمياء الإشعاعيَّة
Radioisotope	نظير مُشِع
Rapid analysis	تحليل سريع
Ratio	نسبة
Raw	خام، مادَّة خام
Reaction	تفاعل

Reactivity	**تفاعليَّة، فاعليَّة**
Reactor	**مُفاعل**
Reagent	**كاشف**
Rearrangement	**إعادة ترتيب**
Receiver	**مُستقبِل**
Recovery	**استعادة، استرداد**
Recrystallization	**إعادة تبلور، بَلْورة مُكرَّرة**
Rectification	**تكرير، تصحيح**
Red heat	**الحرارة الحمراء**
Redox titration	**مُعايرة بالأكسدة**
Reduced	**مُرجَع**
Reducer, reductant	**مُرجِع، مادَّة مُرجِعة**
Reduction	**إرجاع**
Refined	**مُنقَّى، مُصفَّى**
Refinement	**تنقية، تكرير**
Reflux	**مُرتد**
Reflux condenser	**مُكثِّف مُرتد**
Reforming, reformation	**إصلاح**
Refraction	**انكسار**
Refractometer	**مقياس الانكسار**
Regeneration	**تجديد، تجدُّد**
Regular	**نظامي، مُنتظم**
Regulation	**تنظيم، تعديل**
Relative error	**خطأ نسبي**
Remove	**يحذف، يُزيل**

Replacement	**تفاعل تبادل**
Repulsion	**تنافر، تدافع**
Residue	**باقي، بقايا**
Resin	**راتنج**
Resinous	**راتنجي**
Resistance	**مقاومة**
Resolution	**فصل، تفريق**
Resonance	**طنين، تجاوب**
Resorption	**ابتلاع، امتصاص مرَّةً ثانية**
Reverse	**عكوس**
Recinus oil	**زيت خروع**
Ring	**خاتم، حلقة**
Rinsing	**شطف، غسل**
Ripe	**ناضج**
Ripening	**نضج**
Roasting	**شي، تحميص**
Rochelle salt	**ملح روشيل**
Rod	**قضيب**
Rose	**وردي، لون وردي**
Rotation	**دوران**
Rough	**خشن**
Rubber	**مطّاط**
Ruby	**ياقوت**
Rule	**قاعدة، قانون**
Rust	**صدأ**

Rusless	بدون صدأ

S

Safe	آمِن
Safety in laboratories	السلامة في المخابر
Methyl salicylate	صفصافات الميتيل، ساليسيلات الميتيل
Salicylic	حمض الصفصاف
Salinity	ملوحة
Salt	ملح
Sample	عيِّنة
Sand	رمل
Sand bath	حمَّام
Spectrophotometer	جهاز الطيف الضوئي
Saponification	تصبُّن
Saponification number	رقم التصبُّن
Saturated	مُشبَع
Saturation	إشباع
Scale	مقياس، سُلّم
Scattering	بعثرة، تبعثر
Secondary	ثانوي
Section	مقطع
Sediment	راسب، رسابة
Sedimentation	ترسيب
Selective	انتقائي
Selectivity	انتقائيَّة

Semiacetal	**نصف أسيتال**
Sensitivity	**حساسيَّة**
Separation	**فصل**
Series	**سلسلة**
Serum	**مصل**
Sesame oil	**زيت السمسم**
Settler	**مُرسِّب**
Sexivalent	**سداسي التكافؤ**
Sharp odor (odour)	**رائحة نفوذة**
Side chain	**سلسلة جانبيَّة**
Silica gel	**هلام السيليس، سيليكا جيل**
Silicon	**سيليقون، سيليكون**
Silver nitrate	**نترات الفضَّة**
Single bond	**رابطة واحدة**
Skin	**جلد**
Slag	**خبث**
Smelt	**ينصهر**
Smelting	**انصهار**
Smoke	**دخان**
Soda	**صودا، كربونات الصوديوم**
Soda lime	**كلس الصودا**
Sodium	**صوديوم**
Softening	**تليين**
Solid	**جسم صلب**
Solubility	**انحلاليَّة، ذوبانيَّة**

Soluble	حلول، قابل للانحلال(للذوبان)
Solute	المُذاب، المادَّة المذابة
Solution	محلول
Solvatation	استحلال
Solvent	المذيب، المادَّة المذيبة
Sorbent	المادَّة الماصَّة
Sorption	امتصاص
Soybean oil	زيت الصويا
Spatula	سبَتيول، مِلوق، ملعقة مخبريَّة
Specific	نوعي
Specification	مواصفات
Specific gravity	كثافة
Specimen	عيِّنة، نموذج
Spectra	أطياف
Spectrum	طيف
Speed	سرعة
Spiral condenser	مُكثِّف حلزوني
Spirit	روح، غول
Spontaneous	تلقائي، ذاتي
Spot	بقعة
Spray	يُرذِّذ، يرشُّ
Sprayer	رذَّاذ، رشَّاش
Spraying	ترذيذ
Sprinkle	يرشُّ، يُنقِّط
Stability	استقرار، ثبات

Stabilizer	**مُثبِّت**
Stage	**مرحلة، طور**
Stain	**بقعة**
Stain remover	**مُزيل البقع**
Standard	**معياري، قياسي**
Starch	**نشاء**
Steam	**بخار، بخار الماء**
Stearic acid	**حمض الشمع**
Stearin	**شمعين، ستايرن**
Stereochemistry	**الكيمياء الفراغيَّة**
Sterilization	**تعقيم**
Stickiness	**لزوجة، تدبُّق**
Sticky	**لزِج، دبِق**
Stirrer	**مِحراك**
Stopper	**سدادة**
Strength	**قوَّة، متانة**
Structure	**بنية**
Sublimation	**تصاعد، تسامي**
Suboxide	**تحت الأوكسيد**
Substituent	**مُتبادِل، بديل**
Substitution	**تبادل**
Sulphate	**كبريتات**
Sulphatation	**سَلْفتة**
Sulphide	**كبريتيد**
Sulphite	**كبريتيت**

Sulphonation	سلفنة
Sulphuration	كَبْرتة
Superacidity	فوق الحموضة
Supply	يُزوِّد، يُجهِّز، يمدُّ
Support	حامل، دعامة، سِناد
Suspended matter	مُعلّق، مادَّة مُعلّقة
Suspension	مُعلّق
Swelling	انتفاخ
Symbol	رمز
Symmetry	تناظر، تماثل
Synthesis	اصطناع
Syrup	شراب
System	جملة، نظام، منظومة
Systematic nomenclature	تسمية نظاميَّة

T

Table salt	ملح الطعام
Tablet	قرص، حبَّة
Tank	حوض، صهريج
Tannate	عفصات، ملح حمض التنِّيك
Tap- funnel	قطّارة
Tar	قطران
Tartaric acid	حمض الطرطر
Tasteless	عديد الطعم
Technical	تقني، فني
Technology	تكنولوجيا، تقنيَّة

English	العربية
Temperature	**درجة الحرارة**
Term	**حدّ، مُصطلح**
Terminal	**نهائي**
Tertiary	**ثالثي**
Tervalent, trivalent	**تكافؤ ثلاثي**
Test, testing	**اختبار**
Test paper	**ورقة اختبار**
Test tube	**أنبوب اختبار**
Tetratomic	**رباعي الذرَّة**
Textile chemistry	**كيمياء النسيج**
Texture	**نسيج، بنية، تركيب**
Thermal	**حراري**
Thermometer	**ميزان حرارة**
Thermostable	**ثابت حرارياً**
Thickening	**تثخين، تغليظ**
Thioacid	**تيو حمض**
Tight	**كتيم، مُحكم**
Tin	**قصدير**
Titration	**معايرة**
Tower	**برج**
Toxic	**سام**
Transformation	**تحويل، تحوُّل**
Transparence	**شفافيَّة**
Transparent	**شفَّاف**
Transport	**نقل**

Treatment	**معالجة**
Triple bond	**رابطة ثلاثيَّة**
Tube	**أنبوب**
Tubular	**أنبوبي**
Turbid	**عكِر**
Turbidity	**عكارة**
Turbulent	**مُضطرِب**

U

Ultra- violet	**فوق البنفسجيَّة**
Univalent	**أحادي التكافؤ**
Unpaired electron	**إلكترون عازب غير مُتزاوج**
Unsaturated	**غير مُشبَع**
Unstable	**غير ثابت**
Urea	**البولة، الكرباميد**
Uric acid	**حمض البول**

V

Vacuum	**فراغ**
Vacuum drier	**مُجفِّف بالفراغ**
Vacuum distillation	**تقطير بالتفريغ**
Valence, valency	**تكافؤ**
Value	**قيمة**
Valve	**صمَّام**
Vaporization	**تبخُّر، تبخير**
Vapor, vapour	**بخار**
Varnish	**ورنيش، طلاء**
Vegetable	**زيت نباتي**

Ventilation	تهوية
Ventilator	مِروحة
Vessel	وعاء
Violent	عنيف
Violet	بنفسجي
Viscometer	مِلزاج، مقياس اللزوجة
Viscosity	لزوجة
Volatile	طيَّار، مُتطاير
Volatilization	تطاير، تطيير
Volume	حجم
Vulcanization	فلكنة، تقسية المطّاط بالكبريت

W

Warming	تسخين
Washing	غسل
Waste, wastes	نفاية، نفايات
Watch glass	زجاجة ساعة
Water bath	حمَّام مائي
Wax	شمع
Weight	وزن
Wet	رطِب
Wetting	ترطيب
Wine yeast	خميرة النبيذ
Wire	سلك
Wire gauze	شَبَك معدني
Wool	صوف

X

Xantogene	**كزانتوجين**
Xantogenate	**كزانتوجينات**

Y

Yeast	**خميرة**
Yield	**مردود**
Yield calculation	**حساب المردود**

Z

Zero point	**نقطة الصفر**
Zinc chloride	**كلوريد الزنك**
Zinc powder	**مسحوق التوتياء**

المراجع العلميَّة Reference

المراجع العربية

1- د. أحمد مالو، د. مروان البحرة، د. هيفاء العظمة، الكيمياء العضويَّة (القسم النظري)، منشورات جامعة دمشق 1982م.

2- الدكتورة لميس اليوسف، الكيمياء العضويَّة (الجزء النظري)، منشورات جامعة دمشق 1985م.

3- د. لميس اليوسف، الكيمياء العضويَّة (الجزء النظري)، منشورات جامعة دمشق 1985م.

4- د. أحمد مالو، د. مروان البحرة، د. هيفاء العظمة، الكيمياء العضويَّة (القسم العملي)، منشورات جامعة دمشق 1982م.

5- د. لميس اليوسف، الكيمياء العضويَّة (القسم العملي)، منشورات جامعة دمشق 2001م.

6- ب. بافلوف، أ. تيرينتيف، الكيمياء العضويَّة، الطبعة الثانية، دار مير للطباعة والنشر، موسكو 1979

7- د. فاروق قنديل، د. أحمد الحمصي راتب محمد ربيع غازي، الكيمياء العضويَّة (الجزء العملي)، منشورات جامعة دمشق 1991م.

8- د. مصطفى فواز شحنة، مبادئ في عملي الكيمياء العضويَّة، منشورات جامعة حلب 1994م.

9- د. عدنان شحادة، د. فايز فلوح، د. أحمد الحمصي، راتب ربيع غازي، الكيمياء العضويَّة (الجزء العملي)، منشورات جامعة دمشق 1999م.

المراجع الأجنبية

1- K.H.Wünsch. R. Miethchen. D. Ehlers, Podstawy Chemii Organicznej, P W N, Warszawa 1979

2- Tadeusz Drapała, Chemia Organiczna, P W N, Warszawa 1982

3- Robert K. Murray, Daryl K. Granner,Peter A.Mayes, Victor W. Rodwell, Biochemistry, 1997

4- Arthur I. Vogel, A Text Book Of Practical Organic Chemistry, 1977

5- Stanisław Korzeń, Jan Krupowicz, Juliusz Malicki, Chemia Organiczna, Akademia Rolicza W Lublinie, Lublin 1978

6- Harold A.Harper, Victor W.Rodwell, Peter A.Mayes i Współautorzy, Zarys Chemii Fizjologicznej, PZPL, Warszawa 1983

7- A. Uzarewicz, Chemia Organiczna z Elementami Chemii Fizjologicznej, PZWL, Warszawa 1991

8- Gotfryd Kurpyszewski, Wstęp do Chemii

Organicznej, PWN, Warszawa 1989

اللجنة العلمية:

أ. د. عصام غطَّاس

أ. د. حسين بكر

أ.م. د. محمد علاء الدين هدا

المدقِّق اللغوي: د. هدى الصحناوي